

大規模な原子レベルシミュレーションによる
SiO₂/Si 界面構造に関する研究

A Study on the SiO₂/Si Interface Structure
by Large-Scale Atomistic Simulation

2004年3月

辰村 光介

大規模な原子レベルシミュレーションによる
SiO₂/Si 界面構造に関する研究

A Study on the SiO₂/Si Interface Structure
by Large-Scale Atomistic Simulation

電子・情報通信学専攻
ナノエレクトロニクス研究

2004年3月

辰村 光介

目次

1 章	序論	1
1.1	SiO ₂ /Si 界面構造に関する研究の歴史と課題	1
1.2	本研究の目的	5
1.3	本研究の概要	5
2 章	大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法	11
2.1	SiO ₂ /Si 界面構造に関する従来の理論的研究	11
2.2	本研究で用いた方法論	14
2.3	大規模な SiO ₂ /Si 界面構造モデルの作成手順	15
2.4	Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数	18
2.5	分子動力学法の概説	19
2.6	構造最適化法の概説	22
2.7	第二章のまとめ	23
3 章	熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明	31
3.1	熱成長 SiO ₂ 膜の秩序性に関する従来の研究報告	31
3.2	高輝度 X 線回折により発見された熱成長 SiO ₂ 膜からの回折ピーク	33
3.3	大規模な SiO ₂ /Si(001) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布	35
3.4	二体相関関数・結合角分布・リング統計による構造評価	37
3.5	熱成長 SiO ₂ 膜からの X 線回折ピークの起源	39
3.6	第三章のまとめ	42
4 章	熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関	59
4.1	熱成長 SiO ₂ 膜の熱履歴依存性に関する従来の研究と本章の目的	59
4.2	熱履歴の異なる SiO ₂ /Si(001) 界面構造モデルと実験試料の作成	61
4.3	熱酸化中の結合ネットワークの変化と構造緩和	62
4.4	熱酸化膜からの X 線回折ピークの位置と強度の熱履歴依存性	65
4.5	元の結晶 Si の残余秩序の消失過程	66
4.6	第四章のまとめ	67

5 章	熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明	77
5.1	SiO ₂ /Si 界面構造の基板面方位依存性に関する従来の研究と本章の目的	77
5.2	大規模な SiO ₂ /Si(111) 界面構造モデルの作成	79
5.3	Si(111) 基板上の熱成長 SiO ₂ 膜からの X 線回折ピーク	80
5.4	Si(111) 基板上の熱成長 SiO ₂ 膜に残る残余秩序	82
5.5	Si(111) 基板と Si(001) 基板の酸化シミュレーションの比較	85
5.6	第五章のまとめ	87
6 章	大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング	102
6.1	SiO ₂ /Si(113) 界面構造に関する従来の研究報告と本章の目的	102
6.2	大規模な SiO ₂ /Si(113) 界面構造モデルの作成	103
6.3	SiO ₂ /Si(113) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布	105
6.4	Si(113) 面上の熱成長 SiO ₂ 膜の構造	106
6.5	Si(113)、Si(001)、Si(111) 面上の SiO ₂ 構造モデルの比較	110
6.6	第六章のまとめ	111
7 章	結論	129

1 章

序論

1.1 SiO₂/Si 界面構造に関する研究の歴史と課題

結晶シリコン (Si) 表面を熱酸化して得られる二酸化シリコン (SiO₂) 膜は、ほぼ理想的な絶縁体であり、熱、化学、機械的に極めて安定である¹⁻⁴⁾。この熱酸化膜の存在が、微小電子デバイスの分野において Si が基板材料として支配的に用いられる主な理由である。

Si デバイスにおいて熱酸化膜は、キャパシタ絶縁膜、パッシベーション層として多岐に渡り重要な役割を果たしている。大規模集積回路 (ULSI) の基本素子である金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) の性能と信頼性は、Si 基板-ゲート電極間の絶縁膜として使用される熱酸化膜の性質に強く依存する。このため、Si の熱酸化過程および SiO₂/Si 界面構造は、Si-MOSFET の登場以来過去 50 年に渡り精力的に研究されている。特に集積回路が 0.1 μm 以下のデザインルールで量産されるに至った現在においては、膜厚 2 nm 程度の極薄ゲート絶縁膜が使用されており、原子レベルで酸化膜の形成を理解し制御する必要がある。この 2 nm という膜厚は、SiO₂ 膜の基本構成要素である SiO₄ 正四面体が 6-7 個程度の厚さでしかない。

基本的に、熱酸化膜の構造は非晶質であり、その組成は化学量論的 SiO₂ である。また、結晶 Si と非晶質 SiO₂ の界面は非常に急峻で、そこに電荷の捕獲中心 (界面準位) や固定電荷は非常に少ない。しかし、過去の膨大な研究にかかわらず、SiO₂/Si 界面構造は、完全に理解されているとは言い難い。近年、種々の分析機器の発達によりその知見は著しく増大しつつあるが、相反する実験的、理論的報告も多く、依然として一致した原子レベルの理解は無い。

SiO₂/Si 界面構造に関して残された大きな問題の一つは、結晶 Si から非晶質 SiO₂ への構造遷移における秩序性の減衰のメカニズムである。極めて優れた長距離秩序を持つ基板 Si と非晶質 SiO₂ の急峻な界面の構造を、未結合手を導入することなく説明することは難しいとの考えから、長距離秩序が界面から表面に向かって徐々に減衰することを

許す何らかの秩序構造が界面近傍に存在するとの考えが古くから存在する。 SiO_2 のランダムな結合ネットワークが Si 表面と直接接続し得るという説明^{5,6)} もなされたが、結晶 Si と非晶質 SiO_2 の間に微結晶からなる境界層が存在するという理論的予測^{7,8)} の後、多くの研究グループが、主に高分解能 TEM(HRTEM) や微小角入射 X 線回折 (GIXD) により、界面近傍の微結晶^{9,10)} やエピタキシャル界面層^{11,12)} の存在を報告している。但し、提案された結晶構造は互いに異なっており、また、秩序層の存在に否定的な実験報告¹³⁻¹⁶⁾ も複数あるため、その見解は統一されていない。

1977 年から 1991 年までになされたこれらの研究⁵⁻¹⁶⁾ は主に界面および界面近傍の秩序構造を議論していたのに対し、1991 年、1993 年に報告された放射光による高輝度 X 線回折による研究^{17,18)} は、酸化膜全体に及ぶ秩序性の存在を示す明確な証拠を提示した。この証拠とは、逆空間における Crystal Truncation Rod(CTR)^{19,20)} 上に観測される酸化膜からの明瞭な X 線回折ピーク^{17,18,21-24)} である。その回折ピークの CTR に垂直な方向の半値幅は結晶 Si 基板からの散乱である CTR 散乱とほぼ同程度である。一方、CTR に沿ったピークの強度プロファイルは酸化膜の膜厚に反比例する周期を持つ振動強度分布を示す。この回折ピークの存在とその形状は、熱酸化膜の全構造が基板とエピタキシャルな関係を維持した何らかの秩序構造を持つことを示している。この実験結果は、それまで非晶質と考えられてきた酸化膜の描像とは大きく異なっており、非常に注目された。

そのような微細構造を持つ回折ピークは、(001)、(111)、(110) の 3 つの面方位の Si 基板上の熱酸化膜に対して、共通して Si 基板の 111 Bragg 反射から伸びる CTR 上の低角度側に観測されている²³⁾。しかし、CTR の方向は切断された Si 格子の表面に垂直であるから、回折ピークの逆空間における位置は面方位に依存して全く異なる。一方、その様な CTR 上の回折ピークは、化学気相堆積 (CVD) 法による堆積 SiO_2 膜に対しては観測されない²⁴⁾。これらの X 線回折実験の結果は、熱酸化膜の構造はそれが形成された元の Si 格子の影響を受けていることを明確に示している。

通常の X 線構造解析では、数百、数千もの Bragg 反射の位置と強度が測定される。決定された構造の信頼性は、観測された Bragg 反射の数に依存する。酸化膜からの回折ピークは、111 に等価な Bragg 反射から伸びる CTR 上のものに限られており、基板 Si の高次の Bragg 反射から伸びる CTR 上には観測されていない。このため、これまでに CTR 上に観測された非等価な回折ピークの数、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ と $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ に対して僅かに 1 つ、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ に対して 2 つである。従って、通常の構造解析を行うことは出来ない。Iida、Takahashi らは、pseudo-cristobalite の微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保ちつつ熱酸化膜全体に広く分布するというモデルを提案し、この回折ピークを説明した^{17,18)}。しかし、(1)pseudo-cristobalite 構造は歪エネルギー上安定な構造

でない、(2) 何故高次の散乱が観測されないのか、(3) 何故非晶質中に埋め込まれた微結晶が基板とエピタキシャルな関係を維持出来るのか、(4) 何故 TEM はそのような微結晶を観測していないのか、等の疑問が残っており、この微結晶分布モデルも共通の認識にはなっていない。

結晶 Si の熱酸化過程に関しては、酸化膜中を拡散してきた酸化種が SiO_2/Si 界面に到達し、そこで Si と反応して酸化物を形成すると考える 1965 年の Deal と Grove のモデル²⁵⁾ が、多くの議論²⁶⁻²⁸⁾ を経てなお、基本的に支持されている^{16, 29)}。酸化反応の際には、Si から SiO_2 への転換に伴うモル体積膨張により極めて強い圧縮応力³⁰⁾ が発生する。この界面の強い圧縮応力は、結合の組替を伴う原子の再配列によって緩和され、この結果最終的に酸化物は非晶質化されると考えられている。酸化温度や酸化後の熱処理はその塑性的な構造緩和過程に大きな影響を及ぼすことが容易に想像され、実際にバルク SiO_2 の赤外吸収特性³⁰⁾、内部圧縮応力³¹⁾、質量密度³²⁾、屈折率^{33, 34)} は熱酸化膜の熱履歴に依存する。優れた絶縁膜を形成するという工学的な意味において、熱酸化膜の熱履歴依存性を理解することは重大な課題であり、多くの研究が行われてきた。しかし、従来の研究は SiO_2 のマクロな測定量に基づいており、Si から SiO_2 への転換とその後の構造緩和を、原子レベルで理解する段階には至っていない。また、熱酸化膜に何らかの秩序性が存在するならば、その構造のみならず、その形成メカニズムも明らかにするべきである。

SiO_2/Si 界面の界面準位密度や酸化膜内の固定電荷密度は基板の面方位が (001) 面のときに最小となる³⁵⁾。このため、工業的には主に (001) 基板が使用されている。しかし、様々な面方位の Si 基板上に成長した熱酸化膜も盛んに議論されてきた。これは、結晶 Si の熱酸化過程をより良く理解するためだけでなく、デバイス作成時には高次の結晶面の酸化も問題になる³⁶⁾ ためである。さらに、近年従来の平面型 MOSFET の比例縮小則の限界を超える試みとして立体 MOSFET 構造^{37, 38)} が盛んに検討されており、ゲート絶縁膜を非 (001) 面に形成する例が増えている。界面準位密度や固定電荷密度^{35, 39, 40)} に加えて、熱酸化膜の成長速度⁴¹⁾、質量密度^{33, 34)}、内部圧縮応力⁴²⁾、弗酸系溶液中におけるエッチレート^{40, 43)}、等も基板面方位に依存する。また最近、酸化膜からの X 線回折ピークの位置が使用した基板の面方位によって異なることと²³⁾、角度分解光電子回折 (angle-scanned photoelectron diffraction) 法により界面の各種サブオキサイド (SiO_x : 中間酸化状態の Si) の周囲の原子配置が基板面方位によって異なること^{44, 45)} が明らかにされた。これらの実験結果は、単に非晶質 SiO_2 が Si 基板に接続したモデルでは説明できず、バルク SiO_2 と SiO_2/Si 界面は基板面方位に依存して異なる構造を持つことを示唆している。結晶 Si の熱酸化時における、基板面方位による根源的な違いとは、界面における Si-Si 結合の方向とその配列の違いにある。しかし、界面の結晶 Si の構造がど

のように熱酸化膜の構造に反映されるのかは、良く分かっていない。

SiO_2/Si 界面構造の原子配置を実験で直接観察することは難しい。この理由には、埋もれた界面を観察する困難さと、基本的に非晶質であり明瞭な長距離秩序を持たない構造を分析する難しさが挙げられる。界面構造を調べるのに、表面敏感な低速電子線回折 (LEED) や実空間で原子分解能を有する走査型トンネル顕微鏡 (STM) を使用する場合、酸化膜を弗酸系溶液で除去する必要がある。しかし、界面は少なくとも 1 原子層のサブオキサイドからなることもあり、そのエッチング過程自体が界面構造を変化させる可能性を排除することは出来ない。原子分解能を有する透過型電子顕微鏡 (TEM) は、酸化膜を除去することなく界面を観察可能であるが、電子波の多重散乱を考慮する必要があり、TEM 像を一意に解釈し原子配列を決定することは容易ではない。また、非常に小さな構造の揺らぎが TEM 像を解釈不能にするため、結晶性の高い構造以外を分析することは難しい。伝統的な構造分析手段である X 線、電子線による回折法⁴⁶⁾ は、熱酸化膜の平均的な構造が頂点を共有する SiO_4 正四面体が成す無秩序な網目構造モデル^{47, 48)} で良く記述できることを明らかにしたが、実空間における個々の原子の配置に関する情報は与えない。

実験の限界を超えて SiO_2/Si 界面構造をより詳しく理解するために、現実的な SiO_2/Si 界面構造モデルを得ることを目標とした数値計算法による理論的な研究も数多くなされてきた⁴⁹⁻⁵⁵⁾。構造モデル作成にあたり従来取られた方法論には、(1) 尤もらしい結晶 SiO_2 を結晶 Si 基板に接続した界面構造を仮定し、その構造自体の安定性や電子状態を調べるといったものや、(2) そのような二相構造を初期構造として、その後、構造最適化計算や熱処理の計算を行いより安定な SiO_2/Si 界面構造を得る、というものが挙げられる。これらの方法において、初期に仮定する結晶 SiO_2/Si 界面構造は、ある実験結果や理論的考察に基づくが、その人為的要素を排除することは出来ない。また、その初期の人為的な情報が完全に無くなるまで十分に長い熱処理を行うとする場合は、現実の SiO_2/Si 界面構造が十分長い時間をかけてエネルギー的に最安定な熱平衡状態に達していることを仮定している。しかし、熱酸化膜は熱履歴依存性を示すことから、熱平衡状態にあるとは言えない。また、基板面方位依存性を示すことから、熱酸化膜の構造は初期構造としての元の結晶 Si の構造情報を残している。従って、堆積 SiO_2 膜とは明らかに異なる、熱成長 SiO_2 膜の現実的な構造モデルを得るには、結晶 Si を初期構造とし、その後の酸化過程をシミュレートして SiO_2/Si 界面構造を作り上げることが、必須である。しかし、そのようなシミュレーションは、計算規模が膨大であり、未だなされていない。

1.2 本研究の目的

本論文は、原子レベルで SiO_2/Si 界面構造を理解することを目的とし、結晶 Si の酸化過程の大規模な計算機シミュレーションを行った結果を述べる。4000 原子程度からなる結晶 Si を初期構造とし、酸素原子を一個ずつ導入する過程を経て、12000 原子程度からなる SiO_2/Si 界面構造モデルを得る。本 Si 酸化シミュレーション技術は、成膜温度や最初の Si 基板の面方位を変える事が可能である。得られた構造モデルを解析し、酸化膜中に存在する秩序性の実体とその形成メカニズムを解明することは、本論文の中核を成す。本論文は、酸化膜中の秩序性の解明の後、 SiO_2/Si 界面構造の熱履歴依存性、基板面方位依存性を、酸化膜中の秩序性の変化及び違いという、これまでにない視点から議論する。また、本 Si 酸化シミュレーション技術と得られた知見を応用し、より良い熱酸化膜を得るための理論的予測も行う。

1.3 本研究の概要

本論文は、第 1 章「序論」、第 2 章「大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法」、第 3 章「熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明」、第 4 章「熱成長 SiO_2 膜の熱履歴と残余秩序の相関」、第 5 章「熱成長 SiO_2 膜の基板面方位依存性の解明」、第 6 章「大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング」、第 7 章「結論」より構成される。以下、順を追って概要を述べる。

第 2 章では、本研究で行う大規模な Si 酸化シミュレーションの手法を説明する。 SiO_2/Si 界面構造に関する従来の理論的研究を紹介し、その課題を議論する。Si 酸化シミュレーションの具体的な手順を述べる。本手法の要素技術である Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数、分子動力学法、構造最適化法をそれぞれ概説する。

第 3 章では、大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造モデルを詳細に解析し、熱成長 SiO_2 膜中に存在する秩序性の実体を解明する。本研究で作成した SiO_2 構造モデルは、最近の高輝度 X 線回折実験の結果を再現するだけでなく、二体相関関数、結合角分布、リング統計においては非晶質 SiO_2 と非常に似た構造特性を示し、過去に確立されている実験結果とも矛盾しないことを示す。熱成長 SiO_2 膜は、元の結晶 Si の $\{111\}$ 原子面に由来する残余秩序を保持していることを明らかにする。

第 4 章では、熱成長 SiO_2 膜の熱履歴依存性を、熱成長 SiO_2 膜中の残余秩序の変化に注目して議論する。熱成長 SiO_2 膜からの X 線回折ピークの位置と強度が成膜温度や熱処理によってどのように変化するかを、シミュレーションだけでなく、対応する X 線回折実験によっても調べる。元の結晶 Si の残余秩序の程度が減少し、最終的には完全に

非晶質化するまでの過程を調べる。熱成長 SiO_2 膜の歪みの緩和過程を残余秩序の消失過程と関連付けて議論する。

第 5 章では、熱成長 SiO_2 膜の基板面方位依存を議論する。大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造モデルを作成し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造モデルと比較する。 $\text{Si}(001)$ と $\text{Si}(111)$ 上の熱成長 SiO_2 膜は、共通して元の結晶 Si の $\{111\}$ 原子面に由来する残余秩序を保持しているが、残余秩序の方向と周期は基板面方位に依存して全く異なることを示す。酸化の際界面で発生する圧縮応力の程度とそれが後に緩和する程度を、両基板の酸化シミュレーションにおいて比較する。

第 6 章では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造の大規模なモデリングを行い、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造の X 線回折特性やその他の構造特性を理論的に予測する。 $\text{Si}(113)$ 上の熱成長 SiO_2 膜は、体積膨張の様子に際立った特徴があり、絶縁膜としての電気的特性において $\text{Si}(001)$ 上の熱成長 SiO_2 膜と同等かそれよりも高位である可能性があることを示す。

第 7 章では、以上の総括を行う。

参考文献

- [1] 志村史夫, 「半導体シリコン結晶工学」 (丸善, 1993).
- [2] UCS 半導体基盤技術研究会編, 「シリコンの科学」 (リアライズ社, 1996).
- [3] T. Hori, *Gate Dielectrics and MOS ULSIs* (Springer, Berlin, 1997).
- [4] 廣瀬全孝編, 「次世代 ULSI プロセス技術」 (リアライズ社, 2000).
- [5] S. T. Pantelides, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 965 (1977).
- [6] S. T. Pantelides, and M. Long, in *Proc. International. Conf. on Phys. of SiO₂ and Its Interfaces* (Pergamon, New York, 1978) p. 339.
- [7] W. A. Tiller, *J. Electronchem. Soc.* **128**, 689 (1981).
- [8] B. J. Mrstik, A. G. Revesz, M. Ancona, and H. L. Hughes, *J. Electronchem. Soc.* **134**, 2020 (1987).
- [9] P. H. Fuoss, L. J. Norton, S. Brennan, and A. Fischer-Colbrie, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 600 (1988).
- [10] F. Rochet, M. Froment, C. D'Anterroches, H. Roulet, and G. Dufour, *Philos. Mag. B* **59**, 339 (1989).
- [11] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 213 (1987).
- [12] G. Renaud, P. H. Fuoss, A. Ourmazd, J. Bevk, and B. S. Freer, P. O. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1044 (1991).
- [13] I. Hirosawa, K. Akimoto, T. Tatsumi, J. Mizuki, and J. Matsui, *J. Cryst. Growth* **103**, 150 (1990).
- [14] T. A. Rabedeau, I. M. Tidswell, P. S. Pershan, J. Bevk, and B. S. Freer, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 706 (1991).

- [15] H. Akatsu, Y. Sumi, and I. Ohdomari, Phys. Rev. B **44**, 1616 (1991).
- [16] F. M. Ross, and J. M. Gibson, Phys. Rev. Lett. **68**, 1782 (1992).
- [17] Y. Iida, T. Shimura, J. Harada, S. Samata, and Y. Matsushita, Surf. Sci. **258**, 235 (1991).
- [18] I. Takahashi, T. Shimura, and J. Harada, J. Phys. Cond. Matter **5**, 6525 (1993).
- [19] 日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編, 「結晶解析ハンドブック」(共立出版, 1999).
- [20] 高田昌樹, 応用物理 **71**, 453 (2002).
- [21] A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin, and L. Ortega, Phys. Rev. Lett. **75**, 4254 (1995); T. Shimura *et al.*, *ibid.* **79**, 4932 (1997); A. Munkholm *et al.*, *ibid.* **79**, 4933 (1997).
- [22] N. Awaji, Y. Sugita, Y. Hori, and I. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **74**, 2669 (1999).
- [23] T. Shimura, T. Hosoi, and M. Umeno, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface-4*, edited by H. Z. Massoud *et al.* (Electrochemical Soc., Pennington, 2000) Vol. 2000-2, p. 241., and references therein.
- [24] T. Shimura, H. Sensui, and M. Umeno, Cryst. Res. Technol. **33**, 637 (1998).
- [25] B. E. Deal, and A. S. Grove, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).
- [26] B. Leroy, Philos. Mag. B **55**, 159 (1986).
- [27] A. M. Stoneham, C. R. M. Grovenor, and A. Cerezo, Philos. Mag. B **55**, 201 (1986).
- [28] N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, and A. M. Stoneham, Philos. Mag. B **60**, 189 (1988).
- [29] I. J. R. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, F. Gorris, and W. H. Schulte, Phys. Rev. B **60**, 1492 (1999).
- [30] J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. & Technol. B **7**, 153 (1989).

- [31] E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. & Technol. B **6**, 574 (1988).
- [32] K. Taniguchi, M. Tanaka, C. Hamaguchi, and K. Imai, J. Appl. Rhys. **67**, 2195 (1990).
- [33] E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. **125**, 968 (1978).
- [34] E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. **127**, 993 (1980).
- [35] E. Arnold, J. Ladell, and G. Abowitz, Appl. Phys. Lett. **13**, 413 (1968).
- [36] C. T. Liu, in *Symp. VLSI Tech. Dig.*, 94 (1999); Y. Saito, K. Sekine, N. Ueda, M. Hirayama, S. Sugawa, and T. Ohmi, *ibid.*, 176 (2000).
- [37] M. Masahara, T. Matsukawa, K. Ishii, Y. Liu, M. Nagao, H. Tanoue, T. Tanii, I. Ohdomari, S. Kanemaru, and E. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 1916 (2003).
- [38] 久本大, 応用物理 **72**, 1136 (2003).
- [39] R. R. Razouk, and B. E. Deal, J. Electrochem. Soc. **126**, 1573 (1979).
- [40] T. Ohmi, K. Matsumoto, K. Nakamura, K. Makihara, J. Takano, and K. Yamamoto, J. Appl. Phys. **77**, 1159 (1995).
- [41] E. A. Irene, H. Z. Massoud, and E. Tierney, J. Electrochem. Soc. **133**, 1253 (1986).
- [42] E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. & Technol. B **5**, 15 (1987).
- [43] K. Nakamura, K. Ohmi, K. Yamamoto, K. Makihara, and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 500 (1994).
- [44] C. Westphal, Appl. Phys. A **76**, 721 (2003).
- [45] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, and H. Zacharias, Phys. Rev. Lett. **86**, 4068 (2001).
- [46] N. Nagasima, Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 879 (1970).
- [47] W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).

- [48] D. L. Evans, and S. V. King, Nature **212**, 1353 (1966); R. J. Bell, and P. Dean, *ibid.* **212**, 1354 (1966).
- [49] F. Herman, and R. V. Kasowski, J. Vac. Sci. & Technol. **19**, 395 (1981).
- [50] M. Hane, Y. Miyamoto, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **41**, 12637 (1990).
- [51] H. Kageshima, and K. Shiraishi, Phys. Rev. Lett. **81**, 5936 (1998).
- [52] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, Nature **396**, 58 (1998).
- [53] R. Buczko, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **84**, 943 (2000).
- [54] Y. Tu, and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **84**, 4393 (2000).
- [55] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, Phys. Rev. B **63**, 115314 (2001).

2 章

大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

本章では、 SiO_2/Si 界面構造に関する従来の理論的研究を概観し、その課題を議論した後、本研究で行う大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法を説明する。本手法は、1999 年に発表された Watanabe らによる Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数¹⁾により原子間相互作用を評価し、定温分子動力学計算および構造最適化計算を繰り返し行つて、 SiO_2/Si 界面構造を作り上げる。本章において、各要素技術も概説する。

2.1 SiO_2/Si 界面構造に関する従来の理論的研究

Si 系、もしくは SiO_2 系に関する数値計算法による理論的研究の歴史は古く、それぞれ結晶構造、非晶質構造、構造欠陥等が議論されて来た。しかし、それらの手法を結晶 Si と SiO_2 が混在する SiO_2/Si 界面構造に応用する場合、必然的に系に含まれる原子数が多くなる点や、結晶 Si と非晶質 SiO_2 の性質を同時に表現する必要がある点などが問題になる。そのため、 SiO_2/Si 界面の原子構造モデルを作成する研究の歴史は比較的浅い。

SiO_2/Si 界面構造に関しては、まず、純粋な理論的考察に基づく研究が、初期に数多くなされた。例えば、Tiller らは、最小自由エネルギーの議論より、酸化により Si 結晶が界面において α -cristobalite と格子間 Si に転換するモデルを提案している²⁾。彼らが結晶 SiO_2 の多形の内、 α -cristobalite を選んだ根拠は、cristobalite 構造が結晶 Si 格子の隣接 Si 原子間に酸素を挿入することで得られる点と、 α -cristobalite のモル体積 (43.6 \AA^3) が、quartz(38.8 \AA^3) や tridymite(52.0 \AA^3) より、非晶質 SiO_2 のモル体積 (44.5 \AA^3) に近いという点の二点にある。また、Mrstik らは、格子間 Si を導入せずに、結晶 SiO_2 の一種であり比較的高密度な coesite が界面において擬エピタキシャル成長し、その後歪みの緩和とともに非晶質化するモデルを提案している³⁾。

これらに対し、量子力学的原理を根拠とする数値計算的手法は、より客観的且つ定量

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

的な議論を行うことが出来る。第一原理的手法を SiO_2/Si 界面構造の議論に応用した初期の例としては、1981 年の Herman らの試みが有名である⁴⁾。彼らは、 β -cristobalite の格子定数と結晶 Si のそれがほぼ $\sqrt{2}$ 倍の関係にあることに着目し、 β -cristobalite の (001) 面を [001] 軸に関して 45° 回転させて Si(001) 面に接続させたモデルを提案した。この理想的な結晶 SiO_2/Si 構造モデルは、格子ミスマッチという点に関しては優れていると言えるが、界面の Si の内半分は 2 配位で 2 つの未結合手を持つ。彼らがこのような理想的なモデルを採用したより現実的な理由は、周期境界条件を適用可能で出来る限り小さい単位構造をもつ SiO_2/Si 構造モデルが必要だったことにある。彼らは、20 原子程度の単位構造を用いて、半経験的 tight-binding 法により、 SiO_2/Si 界面構造の電子状態を、特に未結合手とその終端の効果を中心に検討した。1990 年の Hane らによる研究⁵⁾は、Herman らの研究を一段階発展させたものと捉えることが出来る。彼らは、Herman らによる 45° 回転 β -cristobalite/Si 界面構造モデルを初期構造 (20 原子程度) として、局所的密度汎関数法により、系の完全な電子構造及び、各原子に作用する力を求め、その後、構造最適化計算を実行し界面近傍の原子配置を緩和した。この結果、その β -cristobalite/Si 界面構造は結合の組替を伴わずに初期の大きな歪みを緩和する (構造最適化過程で結合ネットワークは不変である) ことと、界面の 2 配位の Si の 2 つの未結合手の準位が、新たな 2 つの準位に分離し、低エネルギーのものは 2 つの電子に占有され、高エネルギーのものは非占有になり安定化することを報告している。

Herman や Hane らと同様な静的なエネルギー論 (static energetics) による研究としては、他に 1998 年の Kageshima ら⁶⁾、2000 年の Buczko ら⁷⁾、2001 年の Yamasaki ら⁸⁾ の試みが挙げられる。Kageshima らは、結晶 Si 表面や低歪み quartz/Si 界面の Si-Si 結合に酸素原子を一つずつ挿入し、ultrasoft 擬ポテンシャルを使った密度汎関数法を用いて、各段階で表面もしくは界面に発生する構造歪みを解析した。その結果、酸化は表面では縦方向に優先的に進行するのに対して界面では横方向に進行すること、また、酸素の挿入により発生した界面の歪を開放するには界面の Si 原子を放出した方が有利であることを報告した。また、Buczko らや Yamasaki らは、cristobalite、quartz、tridymite の 3 種の結晶 SiO_2 と Si(001) 面を接続した構造の安定性を、構造最適化計算を用いて調べている。

初期に仮定した結晶 SiO_2/Si 構造を動的に融解させ、より安定な界面構造モデルを得る試みとしては、1998 年の Pasquarello ら⁹⁾、2000 年の Tu ら¹⁰⁾ の研究が、典型的なものとして挙げられる。Pasquarello らは、tridymite/Si(001) 界面構造モデル (数十原子) に対して、最下層の 3 層の Si を 1000 K の恒温熱浴に、界面から上方に 2 Å 離れた幅 5 Å の領域の SiO_2 を 6000 K の恒温熱浴に接触させた状況を設定し、第一原理分子動力学計算を 24 ps 行った。6000 K という、実際の SiO_2 の蒸発温度 (>1450 K) を遙か

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

に超える温度を使用したのは、ピコ秒程度の計算時間において、初期の結晶 SiO_2 構造の結合ネットワークを崩壊させるためである。界面近傍の 2500 K から 3000 K に至る温度勾配により、酸素原子は SiO_2 側から Si 側へ拡散する (但し、この系に対する外部からの酸素の供給は無い)。この結果、彼らは結合欠陥の無い非晶質 SiO_2 と結晶 Si の界面を得た。界面近傍の過剰 Si が、両者の結合ネットワークを接続する上で重要な役割を果たすことが報告された。また、Tu らは、非常に歪んだ α -cristobalite/Si(001) 界面構造を初期構造として、2 つの結合の繋ぎ換え (bond switching) を繰り返す Monte Carlo 計算を行い、熱平衡状態の非晶質 SiO_2 /結晶 Si 界面構造モデルを得た。彼らは、結合欠陥が存在しない連続な結合ネットワークを常に前提条件として仮定した。この場合、各原子の結合相手は指定されるので、単純な原子間ポテンシャル関数を使用して構造の歪みエネルギーを評価することが可能である。彼らは、第一原理計算と比較して単純な計算の枠組みを使うことで、最大 640 原子程度と比較的大きな系の熱平衡状態の結合トポロジーを得た。

熱成長 SiO_2 /Si 界面構造の現実的なモデルを得る上で、従来の研究に不足している点は、得られた構造モデルが結晶 Si から成長したという履歴を持たない点にある。結晶 SiO_2 /Si 界面構造モデルは、結合欠陥による界面準位や局所的な歪みの役割を解析するのに有効であるが、その構造自体は仮定に過ぎない。また、結晶 SiO_2 /Si 界面構造モデルを融解させ熱平衡状態の非晶質 SiO_2 /Si 界面構造モデルを得る試みは、結合欠陥が殆ど無い非晶質 SiO_2 と結晶 Si の接続界面のネットワークのトポロジーを考察する上で重要な知見を与えているが、熱成長 SiO_2 膜は熱平衡状態にあるとは言えない。例えば、熱成長 SiO_2 膜は成膜時に融解 SiO_2 より高密度で、熱処理により低密度化するが^{11,12)}、堆積 SiO_2 膜は初期に融解 SiO_2 より低密度で、熱処理により高密度化する¹³⁾。両者は、十分長い時間の熱処理を行えば、同じ熱平衡状態の融解 SiO_2 /Si 界面構造になると考えられる。しかし、通常工業的に使用される熱成長 SiO_2 膜は、電気的特性を改善するために成膜後に熱処理 (POA) を施す場合も、熱平衡状態にまではなっていない。また、本論文が注目する熱酸化膜からの X 線回折ピークは、熱成長 SiO_2 膜に対して観測されており、堆積 SiO_2 膜に対しては観測されない¹⁴⁾。Fitch と Lucovsky¹⁵⁾ は、 SiO_2 を粘弾性体 (visco-elastic) と捉え、界面で生成した過渡状態の SiO_2 が、後の熱的過程で、塑性的に構造緩和して熱平衡状態の構造に近づいて行くモデルを提案している。彼らの視点は、熱成長 SiO_2 膜の構造を考える上で、本質的なものであり欠くことは出来ない。

2.2 本研究で用いた方法論

本研究では、熱成長 SiO_2/Si 界面構造の原子レベルの現実的なモデルを得るために、結晶 Si の酸化過程の計算機シミュレーションを行う。4000 原子程度からなる結晶 Si を初期構造とし、酸素原子を一個ずつ導入する過程を経て、12000 原子程度からなる SiO_2/Si 界面構造モデルを得る。成長途中にある SiO_2 構造モデルに対して、繰り返し定温分子動力学計算を行うことで、最終的に得られる構造モデルは熱履歴を持つ。酸素の導入は、Si-Si 結合に O 原子を直接挿入することで行われる。この際、酸化種の吸着、解離、拡散、反応等の動的な過程は考慮されない。これらの過程も、Si の酸化現象を理解する上で重要であり、特に酸化膜の成長速度が元々の Si 結晶の形状に大きく依存する現象 (PADOX)¹⁶⁾ を理解する場合などでは本質的に重要であるが、本研究の範囲を超える。本研究は、界面で形成された SiO_2 のその後の構造緩和過程を詳細にシミュレートし、得られたバルク SiO_2 の構造を解析することに焦点を絞る。

本手法の特徴は、初期構造として結晶 Si を用意し、酸素の導入過程を経て SiO_2/Si 界面構造を作り上げる点と、その構造の規模が従来の例と比べて非常に大きい点にある。前者により、最終的な構造は結晶 Si から成長したという履歴を持つ。従って、その構造の熱履歴依存性、基板面方位依存性を議論することに意味がある。後者は、明瞭な長距離秩序をもたない非晶質 SiO_2 を表現するのに必須であるだけでなく、本研究が注目する熱酸化膜からの X 線回折ピークを議論する上でも必須である。問題の回折ピークは、ある程度の厚さの SiO_2 膜に対して観測され、1,2 nm 程度の極薄 SiO_2 膜に対しては観測できない。これは、その回折ピークの強度が、元来非常に微小であり、また、酸化膜の膜厚に比例して大きくなるためである。さらに、ピーク周辺の振動強度分布の膜厚依存性を議論するためには、膜厚が明確に異なる構造モデルが必要になる。従って、少なくとも最大 10 nm 程度の膜厚を有する構造モデルを作成する必要がある。

第一原理的手法の分子軌道法や密度汎関数法、第一原理的動力学法である Car-Parrinello 法は、元素の種類を問わず非経験的に系の振る舞いを、電子状態を含め記述できる。しかし、これらの第一原理的手法が取り扱える系の大きさは、通常数十原子程度に限られる。これは、電子状態を計算する複雑さに加え、系の電子数 (正確には基底関数の数) の 2 乗あるいは 4 乗に比例して計算量が増加するためである。一方、連続的な流体モデルを前提とする従来型のプロセスシミュレーション¹⁷⁻²⁰⁾ は、マクロな系を扱えるが、原子一個一個の挙動の理解は得られない。数千個、数万個程度の原子集団の挙動を扱うには、原子間ポテンシャル関数を用いて系を記述する古典的分子動力学法が適当である。この場合、電子の波動関数を記述しないため、電気的特性に関する直接の情報は得られない。また、この方法では、扱う元素の組み合わせに応じて原子間ポテンシャル関数を

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

設計する必要がある。Si 系専用、SiO₂ 系専用の原子間ポテンシャル関数は数多く提案されている。しかし、最近まで両者の混在系一般に適用できるものは提案されていなかった。これに対し、1999 年に Watanabe ら¹⁾ が、Si 系専用の Stillinger-Weber のポテンシャル関数²¹⁾ を拡張し、Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数を開発したため、大規模な系で Si の酸化過程をシミュレートすることが可能となった²²⁻²⁴⁾。

以下、2.3 節で、SiO₂/Si 界面構造の大規模なモデリングの具体的な手順を説明し、続く 2.4 節、2.5 節、2.6 節で、要素技術である、Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数、分子動力学法、構造最適化法を、それぞれ概説する。

2.3 大規模な SiO₂/Si 界面構造モデルの作成手順

本節では、本研究で行った SiO₂/Si 界面構造の大規模なモデリングの手順を、Si(001) 基板の場合を例にして、具体的に述べる。

初期構造

最初に、初期構造として Si 単結晶モデルを用意する。これを図 2.1 に示す。この Si 結晶モデルは、上面が (001) 面で、[001] 方向に 6.51 nm の厚み (48 Si 原子層)、[1 $\bar{1}$ 0] と [110] の方向に各 3.84 nm の長さ (1 原子層当たり、10×10 Si 原子) を持つ。この場合、この Si 結晶構造に挿入される 1 酸素原子層 (1ML) は、200 個の O 原子から構成される。これは、隣接する 2 つの Si(001) 原子層の間の 200 本の Si-Si 結合に対応する。最上面の Si 原子層に対しては、(2×1) ダイマー再構成を強制した。二次元周期境界条件を、表面と平行な方向に設ける。このシミュレーションセルのサイズと最下層の Si 原子は、以後の計算中終始固定した。しかし、[001] 方向に境界条件を設けていないので、表面法線方向への構造の膨張に制限はない。

酸化の手順

SiO₂ 膜部分は、この結晶 Si 基板の表面から、O 原子を一個ずつ、Si-Si 結合の間に直接挿入していくことで作成した。酸素の挿入手順の模式図を、図 2.2 に示す。酸素の挿入は、表面第一層から始まり、次の層の酸化は、その上部の層が全て酸化されるまで抑制される。次に酸化される Si-Si 結合は、各段階における界面より上部に存在する全ての Si-Si 結合の中からランダムに選ばれる。この酸化手順は、結晶 Si の酸化が層状成長 (layer-by-layer oxidation) で進行することを示す実験報告と、界面が組成的に急峻であ

2章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

ることを示す実験報告に基づいて、これらを理想化したものである。酸化の進行の機構(kinetics)に関しては、本節の最後で議論を加える。

酸素を1つ挿入する毎に、構造最適化計算を行う。これは、酸素の挿入サイトの非常に短い Si-O 結合による人為的な非常に大きい歪みエネルギーを除去するためである。Si-Si の結合長は 2.35 Å 程度であり、酸素挿入直後の Si-O の結合長は、1.18 Å 程度になる。これは、平衡状態の Si-O の結合長、1.62 Å に対して非常に短い。構造最適化計算を行わずに、多くの酸素を挿入すると、引き続き行われる分子動力学計算の開始直後に非常に大きな力が、瞬間的に酸素挿入サイト近傍の原子に作用する。このような人為的な力によって引き起こされた構造変化は、物理的に好ましくない。構造最適化計算を行うことによって、直線状に並んだ Si-O-Si の結合が折れ曲がり、人為的な歪みを解放出来る。

酸素原子を 20 個 (0.1ML) 挿入する毎に、分子動力学計算を、系の温度を 1073 K に維持して 20000 ステップ行う。能勢の運動方程式を、Gear の 5 値の予測子・修正子法を用いて数値的に解く。その際の時間刻みは、 2.30×10^{-5} ps である。一回の分子動力学計算は、ほぼ 0.76 ps に相当する。

酸素を Si-Si 結合へ挿入すると、その Si-Si 間の距離は平衡状態に至るまでに 130% 程度増大する。従って、酸素を挿入する界面近傍には大きいストレスが発生する。Watanabe らの Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数は、各原子が、及ぼされた力に応じて、結合を切ることも、別の結合相手と新しい結合を作ることにも許す。従って、本シミュレーションにおいては、酸化によって界面に発生する大きいストレスは、結合の組替を伴わない弾性的 (elastic) な構造変化によってだけでなく、結合の組替を伴う塑性的 (plastic) な構造変化によっても解放され得る。結合の組替は、構造最適化計算と分子動力学計算の両方の過程において起こり得る。しかし、結合の組替は有限温度で熱運動している系の動的な動きの中で発生することが物理的に望ましい。即ち、結合の組替イベントが発生するか否かは、歪みエネルギーだけでなく、熱エネルギーの影響も加味して判断されるべきである。予備的な計算の結果、0.1ML 程度を超えて酸素を界面に挿入すると、蓄積された歪みが弾性限界を超え、結合の組替が構造最適化過程においても発生することが分かった。もちろん、酸素を一個挿入する毎に分子動力学計算を施すことが本来望ましいが、その場合、計算能力の問題で大規模な構造モデルを作成出来ない。従って、計算能力の範囲内で、熱エネルギーが塑性的な構造変化に概ね反映されるように、今回の計算条件が設定された。

以上の酸化シミュレーションの手続きに従って、40 Si 層の酸化を行った。図 2.3 には、(a)1 Si 層 (挿入 O 原子数:244)、(b)20 Si 層 (同:3890)、(c)40 Si 層 (同:7736) の酸化を完了した後の SiO₂/Si 界面構造モデルを、それぞれ示す。また、図 2.3c のモデルを立体的

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

に表示したものを図 2.4 に示す。最終的な構造は、12536 原子からなり、酸化膜厚は 10.4 nm である。これは、我々の知る限り、過去最大の SiO_2/Si 界面構造モデルである。また、最終的なモデルを得るまでの分子動力学計算時間の積算値は、295.5 ps に達した。このモデルの構造、およびその形成過程の詳細に関しては、3 章、4 章で議論する。

酸化の進行に関する実験報告

本節の最後に、本酸化シミュレーションの酸化手順を決定する際に根拠とした実験報告をまとめる。結晶 Si の熱酸化過程に関しては、酸化膜中を拡散してきた酸化種が SiO_2/Si 界面に到達し、そこで Si と反応して酸化物を形成すると考える Deal と Grove のモデル²⁵⁾が、基本的に支持されている。1980 年代には、界面からの放出 Si が界面近傍に活性な反応層を作り、そこで表面から拡散してきた酸化種と出会うとする reactive layer モデル²⁶⁾や、酸化が原子ステップから優先的に進行するとする step flow (step oxidation) モデル^{27,28)}も提案された。これらに対し、1992 年に Ross と Gibson²⁹⁾が、平面 (plane-view) TEM により、*in situ* で Si(111) 基板の酸化過程を観察し、酸化中界面のステップが動かないこと、酸化は単層ずつ進行し、次層が酸化される前に完了することを報告した。平面 TEM の禁制反射像 (forbidden reflection images) 法の原理を考えれば、彼らの結果は疑う余地の少ない、決定的なものであった。これに加えて、1997 年、1998 年に Watanabe らが、走査型反射電子顕微鏡 (SREM) によって、Si(001) 基板の酸化も layer-by-layer で進行することを示した³⁰⁾。Si(001) 基板の場合、Si-Si 結合の向きが一層毎に、 90° 回転する。彼らの観察結果は、この Si(001) 基板の固有の性質に基づくため、原理的に信頼性が高い。この他にも、1994 年の Ohishi らの XPS 観察³¹⁾や 1996 年の Sieger らの光電子回折法 (PEFS) による研究³²⁾、1997 年の Watanabe らの SREM 観察³³⁾が、Si(111) 基板の layer-by-layer 酸化を支持する明瞭な結果を示している。Si(001) 基板に関しても、2001 年に Yasuda ら³⁴⁾が、反射率差分光 (RDS) 法により、*in situ* で layer-by-layer 酸化を観測することに成功している。また、初期の結晶 Si 表面の原子ステップの位置が、酸化後界面においても変化していないことを、1998 年の Komeda ら³⁵⁾や 2001 年の Oliver ら³⁶⁾の AFM を用いた研究が明確に示している。

Si 原子の放出に関しては、それを支持する実験的³⁷⁾もしくは理論的⁶⁾な報告がある。一方で、最近の同位体置換法³⁸⁾による研究は、界面近傍における Si の極浅い (~ 0.7 nm) 拡散は否定できないが、基本的には Si は拡散しないとの結果を報告している。また、最近の HRTEM³⁹⁾や角度分解光電子回折法⁴⁰⁾の研究から推測された界面に隣接する SiO_4 正四面体やサブオキサイドの状態は、酸素原子を界面の Si 格子へ単純に挿入した構造と整合性があり、界面における酸化を支持している。従って、現在も放出 Si の有

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

無とその量に関しては議論が続いている。但し、放出 Si が主要な役割を果たす reactive layer モデルは一般には受け入れられていない。

界面の組成変化に関しては、1980 年代には様々な議論⁴¹⁾があったが、1997、2001、2003 年の高精度の角度分解 XPS 法⁴²⁻⁴⁴⁾は、Si(111) 基板に対しては 1ML 程度のサブオキサイドからなる一原子層レベルで急峻な界面を、Si(001) 基板に対しては Si^{1+} と Si^{2+} は一原子層内に存在するが Si^{3+} は 1~3 原子層に渡って分布する多少緩やかな界面を、一致して示している。

2.4 Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数

原子間ポテンシャル関数は、系の全ポテンシャルエネルギーを粒子座標の関数として与える。またその微分形式は各粒子に作用する力を与える。Watanabe らの Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数¹⁾は、Si 系専用の Stillinger-Weber ポテンシャル²¹⁾を O 原子も取り扱えるように拡張したものである。

系の全ポテンシャルエネルギーは次の式で与えられる。

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f_2(i, j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} f_3(i, j, k) \quad (2.1)$$

$$f_2(i, j) = \begin{cases} g_{ij} A_{ij} (B_{ij} r_{ij}^{-p_{ij}} - r_{ij}^{-q_{ij}}) \exp[(r_{ij} - a_{ij})^{-1}], & r_{ij} < a_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq a_{ij} \end{cases} \quad (2.2)$$

$$f_3(i, j, k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (2.3)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda_{jik} \exp\left[\frac{\gamma_{jik}^{ij}}{(r_{ij} - a_{jik}^{ij})} + \frac{\gamma_{jik}^{ik}}{(r_{ik} - a_{jik}^{ik})}\right] \\ \quad \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^0)^2, & r_{ij} < a_{jik}^{ij} \text{ and } r_{ik} < a_{jik}^{ik} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.4)$$

f_2 に含まれる関数 g_{ij} を除いて、式 2.1-2.4 は、Stillinger-Weber ポテンシャルの表式と同じである。イタリック体の “ i, j, k ” は個々の原子を識別するラベルを表し、ローマン体の “ i, j, k ” は i, j, k 番の原子の元素種 (ここでは、Si か O) を指定する。 r_{ij} は原子 i, j 間の距離で、 θ_{jik} は i を起点とする辺 $i-j$ と辺 $i-k$ の間の角度である。 f_2 は Si-Si、Si-O、O-O ペアの間の二体相互作用を表す。但し、O-O ペアに対しては反発相互作用のみを考慮する。従って、O-O 結合は考慮されない。 f_3 は Si と O の 3 つ組の三体相互作用を表す。但し、O-O-Si と O-O-O の項は除く。ここで、 $A_{ij}, B_{ij}, p_{ij}, q_{ij}, a_{ij}, \lambda_{jik}, \gamma_{jik}^{ij}, \gamma_{jik}^{ik}, a_{jik}^{ij}, a_{jik}^{ik}, \theta_{jik}^0$

2章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

は全てパラメータである。 a_{ij}, a_{jik}^{ik} は、それ以上の距離において相互作用が無くなる距離 (カットオフ長) を示す。 θ_{jik}^0 は j-i-k 角の平衡結合角を表す。全てのパラメータは、小さなクラスターモデルの変形に伴うエネルギー変化を Hartree-Fock 分子軌道法で見積もり、それを再現するように決定された。

f_2 に含まれる関数 g_{ij} は、Si-O 結合のエネルギーを O 原子の配位数に応じて調節し、O 原子を 2 配位に留めるために導入された関数である。関数 g_{ij} の表式は次の通りである。

$$g_{ij} = \begin{cases} g(z_i), & i \in \text{O} \text{ and } j \in \text{Si} \\ g(z_j), & i \in \text{Si} \text{ and } j \in \text{O} \\ 1, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.5)$$

$$g(z) = \frac{m_1}{\exp[(m_2 - z)/m_3] + 1} \exp[m_4(z - m_5)^2] \quad (2.6)$$

$$z_i = \sum_{j \in \text{Si}} f_c(r_{ij}), \quad (2.7)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ 1 - \frac{r - R + D}{2D} + \frac{1}{\pi} \sin[\pi(r - R + D)/D], & R - D \leq r < R + D \\ 0, & r \geq R + D \end{cases} \quad (2.8)$$

g_{ij} は、Si-O ペアに対してだけ有効に働く (式 2.5)。式 2.8 の f_c はカットオフ関数と呼ばれるもので、Si-O 結合が形成されているか否かを原子間距離 r_{ij} に基づいて判定する役割をする。原子間距離が十分近ければ Si-O 結合が形成されていると見なされ、 $f_c = 1$ となる。逆に原子間距離が大きい場合は、Si-O 結合は切れていると見なされ、 $f_c = 0$ となる。その中間では、 f_c は 1 から 0 まで連続的に変化する。 z_i は i 番目の O 原子に配位した Si 原子の数を表し、カットオフ関数の和で与えられる (式 2.7)。式 2.6 の表式とパラメータ m_1, \dots, m_5 は、Si-O 結合エネルギーが O 原子の配位数に依存して変化する度合いを分子軌道計算 (2 次の Møller-Plesset 摂動法) で見積もり、これを再現するように選ばれた。

2.5 分子動力学法の概説

分子動力学 (Molecular Dynamics) 法^{45, 46)} は、相互に作用しあう多粒子系の運動方程式を数値的に解き、粒子 1 つ 1 つの運動を求める手法である。即ち、

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

2章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

という連立1階常微分方程式の初期値問題を数値積分法により解き、各粒子の位置の時間発展を求める。ここで、 m_i, \mathbf{r}_i は i 番目の粒子の質量および位置ベクトル、 \mathbf{r} は全粒子の位置ベクトルを表す ($\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots\}$)。また \mathbf{F}_i は i 番目の粒子に加わる力、 ϕ は粒子間相互作用の全ポテンシャルエネルギーである。

式 2.9 を解くことは小正準集団の分子動力学法に対応し、その場合系の粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E は一定である。これに対して、粒子数 N 、体積 V 、温度 T が一定になる正準集団を実現する拡張系の分子動力学法は能勢によって定式化された。粒子系と熱平衡にある温度 T の熱浴を新しい自由度 s で表し、自由度の拡張された系全体では小正準集団であるが、粒子系のみでは正準集団になるようなハミルトン力学系を構成する。粒子系と熱浴との相互作用は、粒子の速度のスケールリングによって表す。

$$\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{r}}_i \quad (2.10)$$

拡張系の Lagrangian を

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \phi(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - (f+1)k_B T \ln s \quad (2.11)$$

で定義する。ここで、第1項と第2項は粒子系の運動エネルギーと位置エネルギーを表す。第3項と第4項は自由度 s の運動エネルギーと位置エネルギーに相当する。 f は粒子系の自由度である。 Q は s の質量に相当し、大きいほど系の温度変動は緩やかになる。 Q の値は、計算者によって適宜決められる。 \mathbf{r}_i と s の運動方程式は、Lagrange 方程式

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} \quad (2.12)$$

より次のように求まる。

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{s^2} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{2m_i \dot{s} \dot{\mathbf{r}}_i}{s} \quad (2.13)$$

$$Q \ddot{s} = \sum_{i=1}^N m_i s \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \frac{(f+1)k_B T}{s} \quad (2.14)$$

式 2.13、2.14 に従って粒子系とともに s を運動させると、粒子系の温度が T になるように、速度が調整される。

本研究では、式 2.13、2.14 を数値積分する際、Gear の予測子・修正子法 (predictor-corrector-method)⁴⁷⁾ を使った。予測子・修正子法では、既に計算した過去の k 個の位置やその微分値を保持し、まず、その k 個の情報から1ステップ未来の k 個の値を補外し (予測ステップ)、次に、その予測した位置のポテンシャルより得られる2階微分 (力)

2章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

の情報を使ってその補外を修正する (修正ステップ)。既に計算した位置やその微分値を k 個保持する場合を「 k 値の予測子・修正子法」と呼ぶ。

予測子・修正子法で保持する k 個の値の取り方には様々なものがあるが、Nordsieck 表記 (N 表記)⁴⁸⁾ では

$$\mathbf{r}(t), \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}\Delta t, \frac{1}{2}\frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2, \dots, \frac{1}{(k-1)!}\frac{d^{k-1}\mathbf{r}(t)}{dt^{k-1}}\Delta t^{k-1} \quad (2.15)$$

が保持される。予測子・修正子法のアルゴリズムは、 N 表記の場合次のようになる。保持する値を

$$\mathbf{y}(t) \equiv \left[\mathbf{r}(t), \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}\Delta t, \frac{1}{2}\frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2, \dots, \frac{1}{(k-1)!}\frac{d^{k-1}\mathbf{r}(t)}{dt^{k-1}}\Delta t^{k-1} \right]^T \quad (2.16)$$

のように列ベクトルにまとめると、予測ステップは次のように書ける。

$$\mathbf{y}^p(t + \Delta t) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{y}(t) \quad (2.17)$$

ここで行列 \mathbf{A} は予測子行列と呼ばれ、5 値の N 表記の場合

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & & 1 & 3 & 6 \\ & & & 1 & 4 \\ & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

となる。 N 表記の場合、行列 \mathbf{A} は Pascal の三角と等しい。この場合予測ステップは、Taylor 展開を用いた補外に等しい。また修正ステップは、

$$\mathbf{y}(t + \Delta t) = \mathbf{y}^p(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2}\mathbf{a} \cdot \left[\frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}^p(t + \Delta t))}{m_i} - \frac{d^2\mathbf{r}^p(t + \Delta t)}{dt^2} \right] \quad (2.19)$$

となる。ここで、 $\mathbf{F}(\mathbf{r}^p(t + \Delta t))/m_i$ は予測された位置を引数としてポテンシャル関数から計算した加速度 (式 2.13、式 2.14 を使う) を表しており、 $d^2\mathbf{r}^p(t + \Delta t)/dt^2$ は予測された加速度を表している。修正ステップはこの差分に基づき、 \mathbf{a} の重み付けを考慮して、予測された k 個の値を修正するものである。Gear が提案した 5 値の N 表記の修正子ベクトルは、

$$\mathbf{y}(t) \equiv [19/120, 3/4, 1, 1/2, 1/12]^T \quad (2.20)$$

である。

2.6 構造最適化法の概説

本研究で構造最適化法とは、初期位置に対して、原子間ポテンシャル関数 $\phi(\mathbf{r})$ が極小になる初期位置近傍の位置 \mathbf{r} を求める手法を指す。1次元の関数の最小化は、極小を囲い込む3点の区間幅を徐々に小さくすることで実現される (囲い込み法)⁴⁹⁾。多次元においても、ある点 \mathbf{P} から出発し何らかの方向ベクトル \mathbf{v} の方向に進めば、どんな多次元関数 $f(\mathbf{P})$ でも \mathbf{v} に沿った直線上では1次元の方法で最小化できる。即ち、 $f(\mathbf{P} + \lambda \mathbf{v})$ を極小にするスカラー値 λ を求める。このような直線上の最小化を繰り返すことによって、多次元の関数の最小化を行うことが可能である。ここで問題になるのは、1次元の最小化の度に次の探索方法 \mathbf{v} をどのように選択するか、ということである。本研究では、共役勾配法 (conjugate gradient method)⁴⁹⁾ を使う。

共役勾配法は、探索方向としてそれまでの探索方向 \mathbf{u} と Hesse 行列 \mathbf{H} について共役関係にあるベクトル \mathbf{v} を用いる方法である。共役関係にあるベクトルとは、ある正定値の正方行列 \mathbf{A} について、

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.21)$$

を満たすベクトル \mathbf{u}, \mathbf{v} を指す。

まず、ある方向 \mathbf{u} に沿って関数を最小化し、得られた極小点を \mathbf{P} とする。 \mathbf{P} を原点として、この点の周りで ϕ を Taylor 級数展開すると、 $\mathbf{x} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{P}$ として

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \phi(\mathbf{P}) + \sum_i^{3N} \frac{\partial \phi(\mathbf{P})}{\partial x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{P})}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \dots \\ &\approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} \end{aligned} \quad (2.22)$$

となる。但し、 $c \equiv \phi(\mathbf{P})$,

$$\mathbf{b} \equiv \begin{bmatrix} -\frac{\partial \phi}{\partial x_1} \\ -\frac{\partial \phi}{\partial x_2} \\ \vdots \\ -\frac{\partial \phi}{\partial x_{3N}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{H} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2 \partial x_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{3N} \partial x_1} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{3N} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{3N}^2} \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

とした。式 2.22 の両辺の勾配 ∇ を取ると、

$$\nabla \phi = \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b} \quad (2.24)$$

である。従って、点 \mathbf{P} から微少量 $\delta \mathbf{x}$ 変位した場合、勾配 $\nabla \phi$ の変化 $\delta(\nabla \phi)$ は、

$$\delta(\nabla \phi) = \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{x} \quad (2.25)$$

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

となる。ここで、 $\nabla\phi$ はそれまでの探索方向 \mathbf{u} に垂直であることに注意する (そうでなければ初めの \mathbf{u} 方向の最小化が完了していない)。初めの \mathbf{u} 方向の最小化を無駄にしないための新しい探索方向 \mathbf{v} の条件は、 \mathbf{v} 方向に進んだとき勾配 $\nabla\phi$ を \mathbf{u} に垂直に保ち続けること、つまり勾配の変化 $\delta(\nabla\phi)$ が \mathbf{u} に垂直であることである。式 2.25 より、この条件を満たす \mathbf{v} は、次式で求められることが分かる。

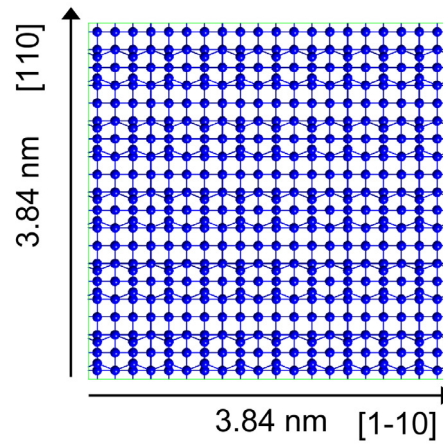
$$0 = \mathbf{u} \cdot \delta(\nabla\phi) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{H} \cdot \delta\mathbf{x} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{v} \quad (2.26)$$

従って、共役な方向を選んで最小化を繰り返せば、同じ方向の最小化をやり直す必要がなく、効率よく極小点に到達できる。しかし、大きな系の Hesse 行列の計算は膨大であり、かえって最適化効率が低下する。これに対しては、Hesse 行列について共役な方向を、Hesse 行列を計算せずに、ポテンシャル関数 $\phi(\mathbf{r})$ の勾配ベクトルを利用して生成する方法 (Polak-Ribiere 法⁴⁹⁾ 等) がある。

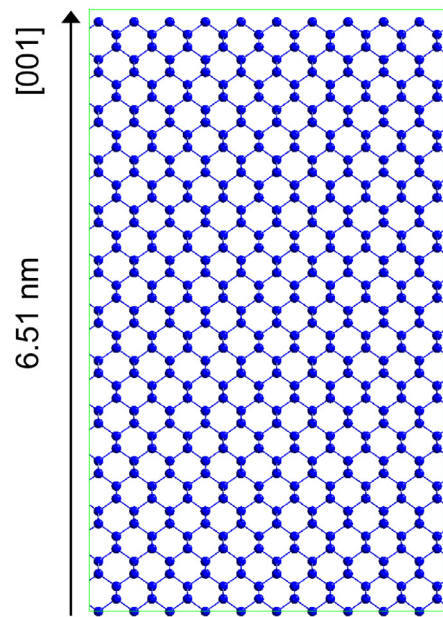
2.7 第二章のまとめ

熱成長 SiO_2/Si 界面構造に関する従来の理論的研究に不足している点は、得られた SiO_2 構造モデルが結晶 Si から成長したという履歴を持たない点にある。これに対して、本研究の手法は、まず初期構造として結晶 Si 構造モデルを用意し、O 原子を 1 つ 1 つ導入して SiO_2 構造モデルを徐々に“成長”させる。また、本研究で作成した SiO_2/Si 界面構造モデルは、12000 原子程度から構成され、過去の報告と比べて非常に大きい。この二点の特徴は、後の章で行う議論において決定的に重要である。このように計算規模の大きなシミュレーションは、計算機の進歩とともに、1999 年に発表された Watanabe らの Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数によって可能となった。本章では、大規模な SiO_2/Si 界面構造のモデリングの手順を具体的に説明した。また、その要素技術である Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数、分子動力学法、構造最適化法をそれぞれ概説した。

2 章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法



(a) Top view



(b) Side view

図 2.1: (001) を上面にもつ結晶 Si (4800 原子)

2章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

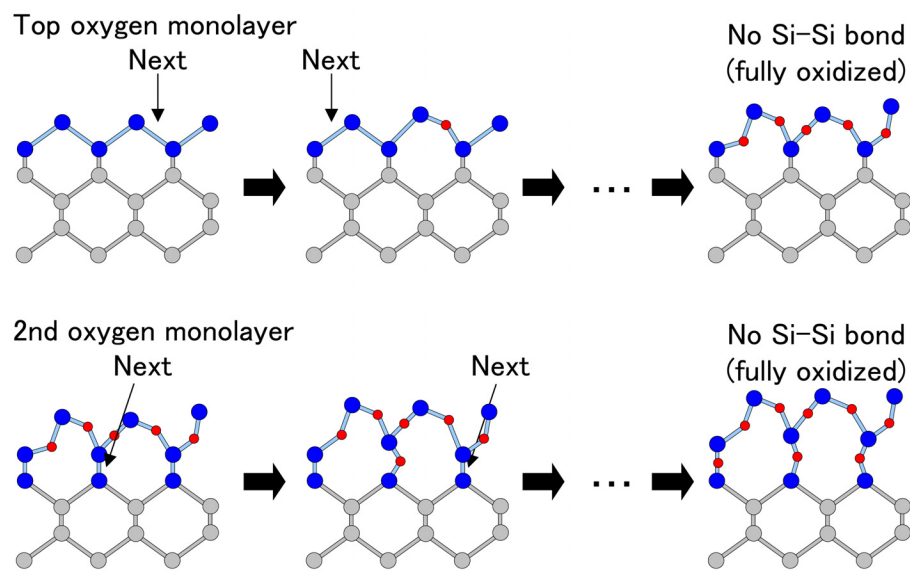


図 2.2: 酸素原子の挿入手続き

2章 大規模なシリコン酸化シミュレーションの手法

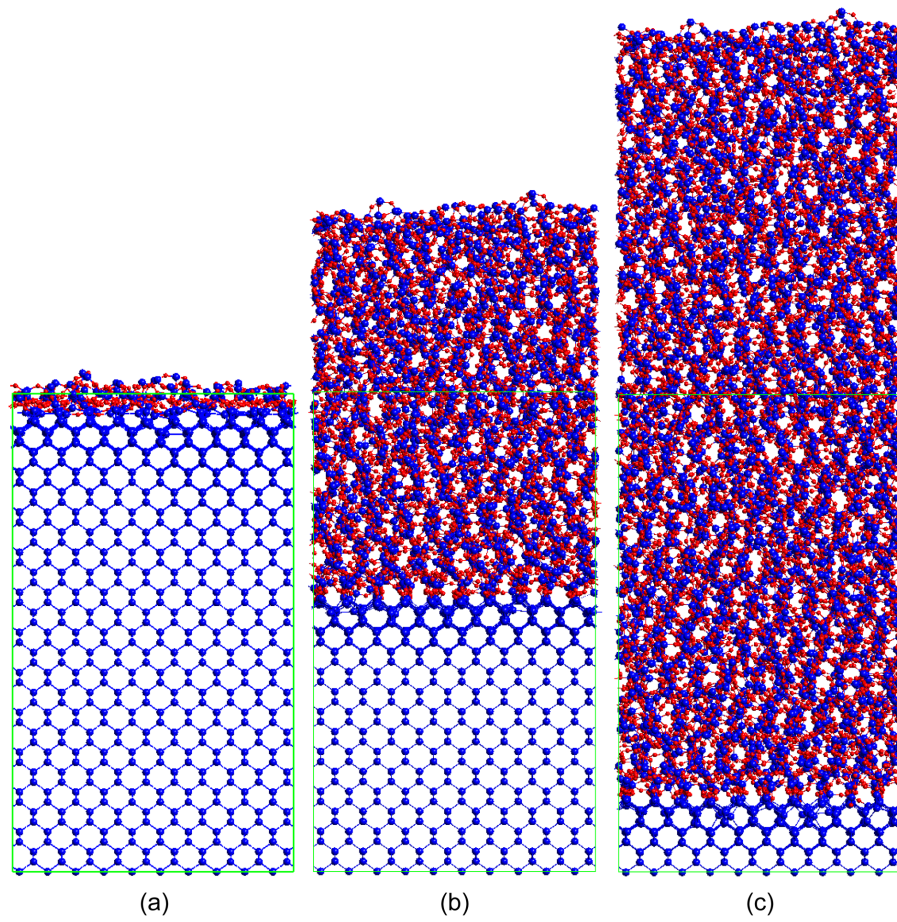


図 2.3: (a)244 個、(b)3890 個、(c)7736 個の酸素原子を挿入した後の SiO_2/Si 界面構造モデル $[(1\bar{1}0)$ 面への投影図]

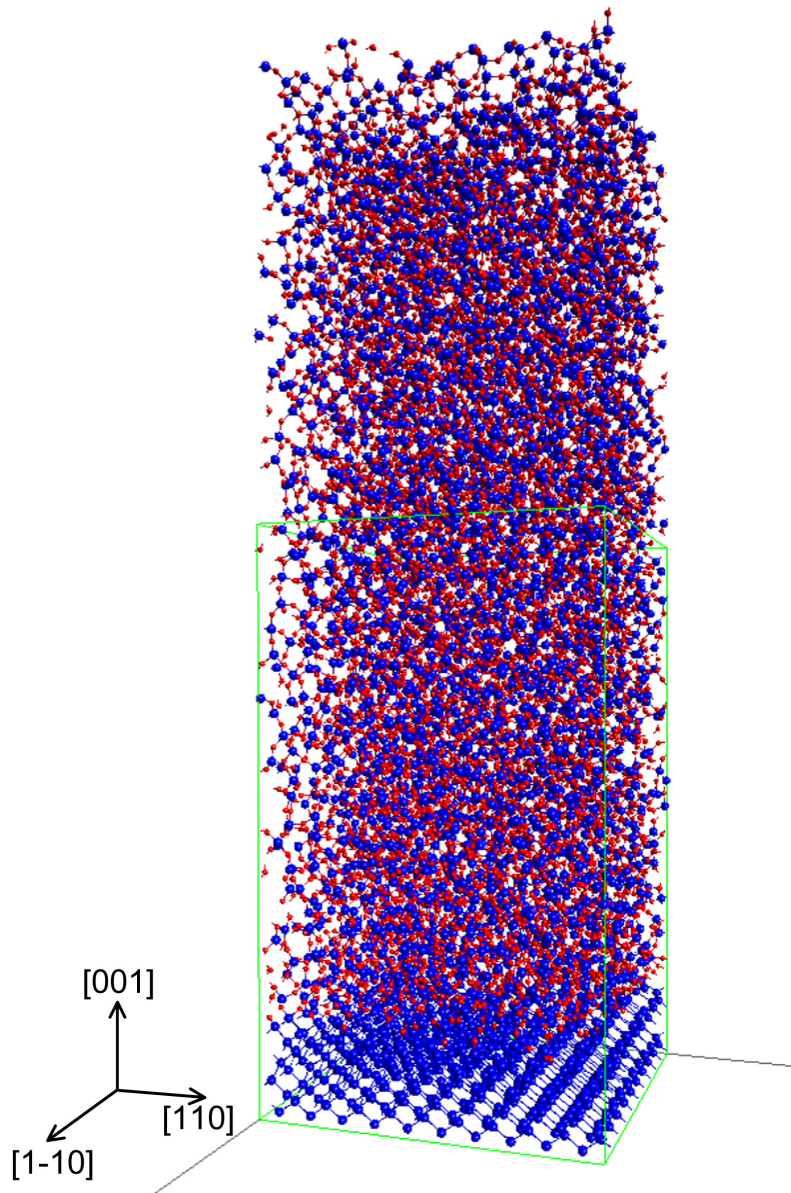


図 2.4: $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 構造モデル (12536 原子) の立体表示 ([101] 方向側からの鳥瞰図)

参考文献

- [1] T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino, and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L366 (1999).
- [2] W. A. Tiller, J. Electronchem. Soc. **128**, 689 (1981).
- [3] B. J. Mrstik, A. G. Revesz, M. Ancona, and H. L. Hughes, J. Electronchem. Soc. **134**, 2020 (1987).
- [4] F. Herman, and R. V. Kasowski, J. Vac. Sci. & Technol. **19**, 395 (1981).
- [5] M. Hane, Y. Miyamoto, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **41**, 12637 (1990).
- [6] H. Kageshima, and K. Shiraishi, Phys. Rev. Lett. **81**, 5936 (1998).
- [7] R. Buczko, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **84**, 943 (2000).
- [8] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, Phys. Rev. B **63**, 115314 (2001).
- [9] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, Nature **396**, 58 (1998).
- [10] Y. Tu, and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **84**, 4393 (2000).
- [11] K. Taniguchi, M. Tanaka, C. Hamaguchi, and K. Imai, J. Appl. Phys. **67**, 2195 (1990).
- [12] S. Banerjee, S. Chakraborty, and P. T. Lai, Appl. Phys. Lett. **80**, 3075 (2002) .
- [13] W. K. Choi, C. K. Choo, K. K. Han, J. H. Chen, F. C. Loh, and K. L. Tan, J. Appl. Phys. **83**, 2308 (1998) .
- [14] T. Shimura, H. Sensui, and M. Umeno, Cryst. Res. Technol. **33**, 637 (1998).
- [15] J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 153 (1989).

- [16] Y. Takahashi, H. Namatsu, K. Kurihara, K. Iwada, M. Nagase, and K. Murase, IEEE Trans. Electron Dev. **43**, 1213 (1996).
- [17] H. Matsumoto, and M. Fukuma, IEEE Trans. Electron Dev. **32**, 132 (1985).
- [18] P. Sutardja, W. G. Oldham, and D. B. Kao, in *IEDM Tech. Dig.*, 264 (1987).
- [19] H. Uemimoto, S. Odanaka, and I. Nakao, in *Symp. VLSI Tech. Dig.*, 47 (1988).
- [20] T. Uchida, N. Kotani, K. Kobayashi, Y. Mashiko, and N. Tsubouchi, in *IEDM Tech. Dig.*, 315 (1993).
- [21] F. H. Stillinger, and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [22] T. Watanabe, and I. Ohdomari, Thin Solid Films **343-344**, 370 (1999).
- [23] T. Watanabe, and I. Ohdomari, Appl. Surf. Sci. **162-163**, 116 (2000).
- [24] T. Watanabe, and I. Ohdomari, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface-4*, edited by H. Z. Massoud *et al.* (Electrochemical Soc., Pennington, 2000) Vol. 2000-2, p. 319.
- [25] B. E. Deal, and A. S. Grove, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).
- [26] N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, and A. M. Stoneham, Philos. Mag. B **60**, 189 (1988).
- [27] B. Leroy, Philos. Mag. B **55**, 159 (1986).
- [28] A. M. Stoneham, C. R. M. Grovenor, and A. Cerezo, Philos. Mag. B **55**, 201 (1986).
- [29] F. M. Ross, and J. M. Gibson, Phys. Rev. Lett. **68**, 1782 (1992).
- [30] H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **80**, 345 (1998) and references therein.
- [31] K. Ohishi, and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L675 (1994).
- [32] M. T. Sieger, D. A. Luh, T. Miller, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **77**, 2758 (1996).

- [33] H. Watanabe, K. Fujita, and M. Ichikawa, *Surf. Sci.* **385**, L952 (1997).
- [34] T. Yasuda, S. Yamasaki, M. Nishizawa, N. Miyata, A. Shklyae, M. Ichikawa, T. Matsudo, and T. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 37403 (2001).
- [35] T. Komeda, K. Namba, and Y. Nishioka, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1680 (1998).
- [36] A. C. Oliver, and J. M. Blakely, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2862 (1998).
- [37] T. Tamura, N. Tanaka, M. Tagawa, N. Ohmae, and M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 12 (1993).
- [38] I. J. R. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, F. Gorris, and W. H. Schulte, *Phys. Rev. B* **60**, 1492 (1999).
- [39] N. Ikarashi, K. Watanabe, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **62**, 15989 (2000).
- [40] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, and H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4068 (2001).
- [41] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjan, and A. Madhukar, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1443 (1979).
- [42] D.-A. Luh, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3014 (1997).
- [43] J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, and A. Kakizaki, *Phys. Rev. B* **63**, 205310 (2001).
- [44] C. Westphal, *Appl. Phys. A* **76**, 721 (2003).
- [45] 神山新一, 佐藤明, 「分子動力学シミュレーション」 (朝倉書店, 1997).
- [46] 上田顯, 「計算物理入門-分子シミュレーションを中心に-」 (サイエンス社, 2001).
- [47] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, (Prentice-Hall, N.J., 1971).
- [48] A. Nordsieck, *Math. Comput.* **16**, 22 (1962).
- [49] W. H. Press, B. P. Flannerly, S. A. Teukolski, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, (Cambridge Univ. Press, 1988); [日本語版] 訳 丹慶勝市, 奥村晴彦, 佐藤俊郎, 小林誠, (技術評論社, 1993).

3 章

熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の 説明

本章では、大規模な SiO₂/Si(001) 界面構造モデルを詳細に解析し、熱成長 SiO₂ 膜からの X 線回折ピークの起源、即ち、熱成長 SiO₂ 膜中に存在する秩序性の実体を解明する。熱成長 SiO₂ 膜の秩序性に関する従来の研究報告を概観した後、高輝度 X 線回折により発見された熱酸化膜からの回折ピークを解説する。本研究で作成された大規模な SiO₂/Si(001) 界面構造モデルは、問題の X 線回折ピークを極めてよく再現する。同時に、その構造モデルは、二体相関関数、結合角分布、リング統計による評価では、非晶質 SiO₂ と分類される。熱成長 SiO₂ 膜は、元の結晶 Si の構造を反映した残余秩序を保持していることが結論される。これは、これまで非晶質と考えられてきた酸化膜の描像とは異なっており、革新的な知見である。但し、その残余秩序は秩序性が極めて悪く、元の結晶 Si 中の {111} 原子面に由来する面周期性のみを残している程度である。

3.1 熱成長 SiO₂ 膜の秩序性に関する従来の研究報告

1960 年代までは、熱成長 SiO₂ 膜の構造に関して定説は無く、非晶質構造、微結晶構造、非晶質であるが部分的に結晶領域を含む構造、等の様々な意見があった。1970 年に Nagasima¹⁾ は、透過電子線回折や赤外吸収分光で見る限り、熱成長 SiO₂ 膜は非晶質であり融解石英と区別がつかないことを報告した。さらに、1976 年頃に、Krivanek ら²⁾ は、HRTEM 観測において、熱成長 SiO₂ 膜が非晶質であることを示す典型的な顆粒 (granular) 模様として観測されることを報告した。これらの研究により、1970 年代には、熱成長 SiO₂ 膜は非晶質であるという見解が一般に定着した。しかし、1980 年代に入ると、バルク SiO₂ は非晶質であるが、熱成長 SiO₂ 膜と基板 Si の界面近傍には何らかの秩序層が存在するとの報告が相次いだ。但し、以下に述べるように、提案された秩序構造は互いに異なっており、また、秩序層の存在に否定的な実験報告もある。

3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

理論的研究により、1981 年に Tiller ら³⁾ や Herman ら⁴⁾ が cristobalite/Si 界面を提案している。また、1987 年に Mrstik ら⁵⁾ は coesite/Si 界面を提案している。1988 年に Fuoss ら⁶⁾ は、放射光を用いた微小角入射 X 線回折 (GIXD) によって、通常 X 線回折では評価が難しい薄い SiO_2 膜を、X 線で評価した。彼らは、逆空間において 000 と 220 を結ぶ直線を [001] 軸に対して 10° 回転させた直線に沿って X 線回折強度分布を測定し、この結果、熱成長 SiO_2 膜と電子線蒸着 SiO_2 膜の双方に対して回折ピークを複数観測した。それらの位置は α -cristobalite を仮定すると概ね説明出来ることから、彼らは α -cristobalite に似た微結晶が非晶質 SiO_2 膜中に配向して分布することを主張した (但し、この報告に対する批判もある⁷⁾)。1986 年、1989 年に Rochet ら^{8,9)} は、HRTEM と RHEED を用いて、傾斜 Si(001) 基板上的のステップエッジ近傍に cristobalite に似た微結晶 SiO_2 が形成されることを報告している。1987 年に Ourmazd ら¹⁰⁾ は、分子線エビタキシー (MBE) 成長した平坦な Si(001) 面を熱酸化し、HRTEM で観測した。その結果、非晶質 SiO_2 と結晶 Si の界面領域に、広い面積に渡って、周期的な格子像が得られた。この格子像は 5ML の tridymite からなるエピタキシャル界面層で良く説明できることが報告された。1991 年に Renaud ら¹¹⁾ は、GIXD によって、界面近傍に (2×1) の周期性を持つ薄いエピタキシャル界面層が存在することを示した。但し、その結晶性はかなり悪いとされた。Renaud らと同様な GIXD 観測を行った、1990 年の Hirose ら¹²⁾ や 1991 年の Rabedeau ら¹³⁾ の研究も、界面近傍の (2×1) の周期性を報告している。両グループとも、Herman らが提案した cristobalite のエピタキシャル界面や、Ourmazd らが提案した tridymite のエピタキシャル界面は、 (2×2) の周期性を持つはずであるから、これらの存在を否定し、Si(001) 表面の (2×1) ダイマー構造に近い構造が界面近傍に存在していることを推定している。1991 年に Akatsu ら¹⁴⁾ は、HRTEM 観察とその詳細な解析を行い、非晶質 SiO_2 と結晶 Si の間の界面近傍に観察される周期的な格子像は、界面のラフネスで説明できることを示し、必ずしも結晶層の存在を意味しないことを示した。1992 年に熱成長 SiO_2 /Si(111) 界面を平面 TEM で観察した Ross ら¹⁵⁾ や、1998 年に熱成長 SiO_2 /Si(001) 界面を SREM で観察した Watanabe ら¹⁶⁾ は、結晶性の境界層の存在に否定的な意見を述べ、非晶質 SiO_2 と結晶 Si との急峻な界面を支持している。

3.2 高輝度 X 線回折により発見された熱成長 SiO₂ 膜からの回折ピーク

前節で述べたように 1980 年代以降、界面および界面近傍の秩序性に関しては議論が続いている。しかし、その間もバルク SiO₂ の構造は非晶質であると一貫して考えられてきた。これに対して、1991 年、1993 年に Iida、Takahashi ら^{17,18)} は、高輝度 X 線回折により熱成長 SiO₂/Si(001) 界面構造を調べ、酸化膜全体に及ぶ秩序性の存在を示す、酸化膜からの明瞭な回折ピークを発見した。彼らが得た X 線回折実験の結果は、次のようにまとめられる¹⁹⁾。

(1) 熱酸化した Si(001) 基板からの X 線回折強度分布において、逆空間の 1,1,0.45 近傍に、明瞭な回折ピークが観測される (図 3.1)。但し、その散乱強度は非常に小さい。Iida、Takahashi らは、このピークを extra peak と名づけた。逆空間の他の場所も調べられたが、高次の回折ピークは観測されない。

(2) extra peak の強度は、膜厚が厚いほど大きい (図 3.2a)。また、エッチングにより酸化膜を除去すると、消失する。

(3) extra peak は、CTR 上に正確に乗っているスポット状の散乱であり、非晶質相からのハローパターンとは異なる (図 3.1b)。その基板面内方向の半値幅は、非常に狭く、CTR 散乱と同程度である (図 3.2b)。

(4) extra peak は、CTR に沿って (表面法線方向に) ラウエ関数型の振動強度分布を示す (図 3.2a)。またその周期は酸化膜の膜厚の逆数に対応する。

extra peak は、エッチングにより酸化膜を除去すると消失し、また、膜厚の逆数に比例する振動強度分布を示すことから、酸化膜からの散乱と考えられる。非晶質薄膜が層状に積み重なった場合、鏡面ライン [(001) 基板の場合、00 l ライン] 上にスポット状の回折ピークが観測されることがあるが、extra peak は非鏡面ライン [(001) 基板の場合、11 l ライン] 上にある。また、最近 Awaji ら²¹⁾ は、Si(001) 基板の酸化中に 11 l ライン上の X 線回折強度分布を *in situ* で測定し、酸化によって extra peak が現れ、その強度も酸化に伴って大きくなること報告している。extra peak の面内方向の半値幅は結晶 Si 基板からの散乱である CTR 散乱と同程度に狭い。一方、extra peak の表面法線方向の強度プロファイルは、酸化膜の膜厚の逆数に比例する周期のラウエ関数型の振動強度分布を示す。これらの特徴は、結晶性のエピタキシャル薄膜からの Bragg 反射と酷似している。但し、他の高次の回折ピークは観測されず、また、extra peak の強度は、結晶薄膜を仮定するには弱すぎる (勿論、過去の膨大な研究により、熱成長 SiO₂ 膜を単純に結晶

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

と考えることは許されない)。この結晶性の回折ピークは、実験事実として、熱酸化膜の全構造が基板とエピタキシャルな関係を維持した何らかの秩序構造を持つことを示している。

熱成長 SiO₂ 膜からの回折ピークは、1,1,0.45 とその等価な位置のものに限られており、数多くの Bragg 反射から結晶構造を特定する通常の構造解析を行うことは出来ない。Iida、Takahashi ら^{17,18)} は、SiO₂ の微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保ちながら非晶質 SiO₂ 膜中に広く分布しているというモデルを提案し、この回折ピークを説明した (図 3.3b)。微結晶の構造としては、1,1,0.45 の位置に回折ピークを持つものとして、Hattori らが提案した pseudo-cristobalite²²⁾ が選ばれた (図 3.3a)。これは、Si のダイヤモンド格子を元に、結合している Si-Si の間に酸素原子を挿入し、それを表面法線方向に SiO₂ の体積膨張率 (~2) だけ伸ばした構造である。このモデルは、面内方向の半値幅が狭く、かつ法線方向には膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布を持ちながら、その強度は十分小さい、という extra peak の特徴を説明するように提案された。図 3.2a の実線は、この微結晶分布モデルに基づいて計算した強度分布を示しており、このモデルで extra peak と周囲の強度分布をよく再現出来ることが分かる。酸化膜中に微結晶がランダムに分布すれば、粉末からの X 線回折と同様に、球形の散乱が生じる (Debye-Scherrer 環)。しかし、微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保てば、微結晶同士が離れていてもそれぞれの微結晶からの散乱は in-phase で干渉し、鋭い反射になる。一方で、その強度は微結晶の量によって決まる。

しかし、この微結晶分布モデルも一般に受け入れられてはいない。まず、pseudo-cristobalite は、cristobalite 結晶を横方向に圧縮し、さらに縦方向に引き伸ばした構造であり、歪みエネルギーの観点から安定に存在し得ない²³⁾。また、extra peak は、膜厚 1000 Å の熱成長 SiO₂ 膜からも観測されており、その場合も膜厚の逆数に比例する振動強度分布を示す²⁴⁾。このような厚い非晶質物質中に分布する微結晶が、基板とエピタキシャルな関係を維持することは難しいように思われる。もし微結晶の方位が揺らげば、回折ピークの面内方向の半値幅はそれに応じて広がるはずである。しかし、extra peak は、基板結晶 Si からの CTR 散乱と同程度に狭い半値幅を持つ。これは、微結晶が結晶 Si と同程度の配向秩序をもって分布していることに対応する。一方、もし微結晶がこのような完全な配向性をもつならば、pseudo-cristobalite の高次の回折ピークも同じく観測されるはずである。しかし、これまでに高次の回折ピークは観測されていない。加えて、微結晶分布モデルに基づいた解析からは、数百 Å 以上の微結晶が、10 % 近い割合で存在しなければならぬことが示唆される。もしそうならば、透過電子線回折において、それらからの回折スポットが観測されるはずである。しかし、そのような報告は無い。

3.3 大規模な SiO₂/Si(001) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布

前節で述べたように、熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性を、X 線回折実験のデータのみから解明することは難しい。本研究では、酸化膜からの回折ピークの起源を理論的に明らかにすることを目的に、まず大規模な SiO₂/Si 界面構造モデルを作成し、その X 線回折特性を他の構造特性と併せて詳細に調べる。

本節では、前章 2.3 節で作成した SiO₂/Si(001) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布を計算し、熱酸化膜からの回折ピーク (extra peak) が極めて良く再現されることを示す。使用した構造モデルは、図 2.3b と図 2.3c に示されている膜厚 5 nm の 8690 原子モデルと、同 10 nm の 12536 原子モデルである。

計算方法

電子線と比較して X 線は物質との相互作用が小さいため、一回散乱のみを考慮する運動学的回折理論が成り立つ。この時、散乱振幅 $A(\mathbf{K})$ は散乱に寄与する全ての原子からの散乱の位相差を考慮した和として、次式で与えられる²⁵⁾。

$$A(\mathbf{K}) = \sum_j f_j(\mathbf{K}) \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j\} \quad (3.1)$$

\mathbf{K} は散乱ベクトル、 \mathbf{r}_j は原子 j の座標、 $f_j(\mathbf{K})$ は原子 j の原子散乱因子である。ここで、結晶 Si の慣用単位格子の基本ベクトルを \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 、その逆格子ベクトルを \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* とすると、 \mathbf{r}_j と \mathbf{K} は、 $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ 、 $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ と表すことができる。この場合、結晶 Si の逆空間の一点 (h, k, l) での散乱強度は、次式で計算できる。

$$A(h, k, l) = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (3.2)$$

原子散乱因子 $f_j(\mathbf{K})$ は、各原子の X 線の散乱能を表し、散乱角依存性を示す。これに対しては、次の近似式を使用した。

$$f_j(\sin \theta / \lambda) = \sum_{k=1}^4 a_k \exp\{-b_k \cdot (\sin \theta / \lambda)^2\} + c \quad (3.3)$$

ここで、 $\sin \theta / \lambda = |\mathbf{K}| / 4\pi$ 、各元素を表現するパラメータ a_k 、 b_k 、 c は、International Tables for Crystallography, Vol. C, Table 6.1.1.4²⁶⁾ のものを使用した。この際、Si と

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

O のイオン性は考慮しなかった。但し、極端な例として Si⁺⁴、O⁻¹ に対する因子を使用した場合も、強度分布の差異は小さく、後の議論の結論に影響は無い。

以上で得られた構造モデルからの X 線散乱強度を計算できるが、図 2.3 の構造モデルにおいては下部の Si 基板が有限の厚さで打ち切られており、この点が問題になる。薄膜結晶からの Bragg 反射は、その結晶性が完全であっても、膜厚の逆数に比例して半値幅が広がる。従って、得られた構造モデルの Si 基板部分からの Bragg 反射は、モデル中の Si の厚さに応じて広がってしまう。この影響を除去するため、構造モデルの下部に、図 3.4 中赤枠で囲った部分のように一周期 ($-\mathbf{R}_p$) 分の結晶 Si 薄膜を付加し、これが下方に無限に繰り返して存在することを仮定する。付加した結晶 Si 薄膜からの散乱振幅を $\mathbf{A}_{sub}^{n=0}$ 、一周期下部にある仮想的な薄膜からの散乱振幅を $\mathbf{A}_{sub}^{n=1}$ とし、 k 周期下部にある仮想的な薄膜からの寄与を $\mathbf{A}_{sub}^{n=k}$ とすると、 $\mathbf{A}_{sub}^{n=k}$ は、

$$\mathbf{A}_{sub}^{n=k} = \mathbf{A}_{sub}^{n=0} \exp\{i\mathbf{K} \cdot (-\mathbf{R}_p \times n)\} \exp(-n\xi) \quad (3.4)$$

と書ける。ここで、 ξ は減衰定数で、基板内部からの散乱の寄与が深さとともに減少する程度を示す。一般に X 線の進入深さは μm 程度であり、 $|\mathbf{R}_p|$ が 1 \AA のオーダーであることを考えると、 ξ は 10^{-4} 程度の値になる。この場合、下部基板 Si 結晶からの散乱振幅 \mathbf{A}_{sub} は、

$$\mathbf{A}_{sub} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \mathbf{A}_{sub}^{n=k} \quad (3.5)$$

$$= \mathbf{A}_{sub}^{n=0} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \exp\{-n(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_p + \xi)\} \quad (3.6)$$

$$= \mathbf{A}_{sub}^{n=0} \frac{1}{1 - \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_p\} \exp\{-\xi\}} \quad (3.7)$$

$$\approx \mathbf{A}_{sub}^{n=0} \frac{1}{1 - \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_p\}} \quad (3.8)$$

と近似的に求められる。従って、SiO₂/Si 界面構造モデルに含まれる全ての原子からの散乱振幅を \mathbf{A}_{model} とすると、基板からの寄与も考慮した全散乱振幅 \mathbf{A}^{tot} は、 $\mathbf{A}_{model} + \mathbf{A}_{sub}$ となり、これに複素共役を乗じた値が目的の散乱強度になる。

X 線回折強度分布

図 3.5 に、膜厚 5 nm と 10 nm の SiO₂/Si(001) 界面構造モデル (図 2.3b,c) からの X 線回折強度分布を示す。強度は、111 Bragg 点から [001] へ伸びる CTR(11 l ライン) に

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

沿って、ログスケールで表示されている。10 nm の構造モデルから SiO₂ 部分を取り除いた基板 Si 部分からの強度分布も併せて示されている。 $l=1$ の位置に基板 Si からの強い 111 Bragg 反射がある。理想結晶からの反射では l が整数値から外れると強度は即座にゼロになるが、この場合 Bragg 反射近傍で $\approx 1/(1-l)^2$ に比例して強度が減少している。これが、基板法線方向に伸びる CTR 散乱である。

SiO₂/Si(001) 界面構造モデルからの強度分布においては、 $l=0.52$ の位置に明らかに回折ピークが存在する。この位置は Si 逆空間の座標で、1,1,0.52 に対応する。同様の回折ピークは、4 つの等価な 1,1,0.52 点全てに現れたが、それ以外の高次の回折ピークは存在しない(後述:3.5 節)。そのピーク周辺の CTR に沿った強度プロファイルは、メインピークと幾つかのサブピークからなり、ラウエ関数型の振動強度分布を示す。即ち、そのメインピークの幅はサブピークの 2 倍であり、逆空間における振動周期 (λ) は膜厚 (t) と $\lambda=a_{\text{Si}}/t$ の関係にある。ここで、 a_{Si} は結晶 Si の格子定数である。10 nm の構造モデルからの回折ピークの振動周期は、5 nm の構造モデルからのその半分になっている。ラウエ関数型の強度プロファイルは、薄膜結晶の典型的な回折パターンである^{25, 27)}。また、ピーク強度は膜厚とともに増大している。これらの特徴は、この回折ピークを生み出している可干渉性の散乱体が、界面近傍に限定的に存在するのではなく、酸化膜全体に分布していることを意味する。

図 3.6 に、CTR に垂直な方向の強度分布を示す。強度は、1,1,0.52 を通って $[1\bar{1}0]$ 方向に伸びる直線に沿って、線形スケールで表示されている。1,1,0.52 の回折ピークは、111 Bragg 反射からの CTR 上に正確に位置し、CTR に垂直な方向の半値幅は CTR 散乱と同程度であることが分かる。但し、この半値幅自体は、構造モデルの横方向のサイズを反映しており、ピーク周辺の振動強度分布も横方向に有限なモデルのサイズに起因する。基板面内方向のピークの半値幅が CTR 散乱と同程度であることは、この回折ピークを生み出している散乱体が基板に対してエピタキシャルな関係を保っていることを示している。以上の点より、その回折ピークの位置と特性は実験結果^{19, 24)} と非常に良く一致していると言える。

3.4 二体相関関数・結合角分布・リング統計による構造評価

本節では、Si(001) 基板上の膜厚 10 nm の SiO₂ 構造モデルの、二体相関関数、結合角分布、リング統計による解析結果を示す。そして、得られた SiO₂ 構造モデルが、それらの評価手法において非晶質 SiO₂ に非常に近く、過去に確立された実験結果と矛盾しないことを示す。

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

二体相関関数 $g(r)$ は、次式で表される。

$$g(r) = \langle n(r, r + \delta r) \rangle / 4\pi r^2 \delta r \rho \quad (3.9)$$

ここで、 $\langle n(r, r + \delta r) \rangle$ はある原子を中心とした半径 r と半径 $r + \delta r$ の 2 球面で挟まれた球殻中に存在する原子の数を、系全ての原子を中心に計算してその平均を取ったもので、 ρ は系全体の原子数密度を表す。 $\langle n(r, r + \delta r) \rangle$ は動径分布関数と呼ばれ、これを半径 r と半径 $r + \delta r$ の 2 球面で挟まれた球殻の体積、 $4\pi r^2 \delta r$ 、で割ったものは動径方向の原子数密度分布に相当する。二体相関関数 $g(r)$ は、2 原子間の距離の相関性を表し、2 原子間の距離の相関が無くなると 1 になる。

図 3.7a に、得られた SiO₂ 構造の二体相関関数を示す。これは、300 K で 10000 ステップの分子動力学計算を行い、その途中 100 ステップ毎、100 点で取得した二体相関関数の平均である。図中、距離が近い側から 5 つのピークがある。元素種 α と β のペアに限定した部分二体相関関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ も同時に求めることにより、第 1 番目のピークは Si-O ペア、第 2 ピークは O-O ペア、第 3 ピークは Si-Si ペア、第 4 ピークは第二近接の Si-O ペア、第 5 ピークは第二近接の O-O ペアと Si-Si ペアが重なったものに対応することが分かっている。またそのピーク位置は、それぞれ、1.62、2.63、3.06、4.19、4.91 Å である。また、第 5 ピークより長距離側は良く 1 に漸近しており、長距離の二体相関が消失していることが分かる。以上の特徴は、X 線回折や中性子線回折から求められた非晶質 SiO₂ の二体相関関数^{28,29)} の特徴と非常に良く一致している。実験結果におけるこの 5 つのピーク位置は、それぞれ、1.60-1.62、2.62-2.65、3.0-3.1、4.1-4.2、5.0-5.2 Å 程度である。

図 3.7b は、得られた SiO₂ 構造に含まれる O-Si-O と Si-O-Si の結合角の分布を示している。これらも、300 K の分子動力学計算を行って取得した平均値である。O-Si-O 角は、正四面体角 109.47° に近い値を中心とした緩やかな分布をもつ。その平均値と標準偏差は、それぞれ、109.38° と 9.94° である。また、Si-O-Si 角は、非晶質 SiO₂ の平衡結合角 144° に近い値を平均値として持ち、120° ~ 180° の範囲に分布している。その平均値と標準偏差は、それぞれ、142.72° と 10.95° である。

図 3.7c は、得られた SiO₂ 構造の結合ネットワークのリング統計を示す。ここでは、 n 個の Si-O ペアからなる閉ループが n 員環とされている。本リング統計は、最短経路分析 (shortest path analysis)³⁰⁾ に従って求められた。ある Si 原子に O 原子 i と j が結合しているとすると、 i から始まり j に戻ってくる最短経路の閉ループを求める。一つの Si 原子について、それに結合している O 原子を探し、それらの 2 つ組みの組み合わせの数だけ閉ループが定義される。即ち、ある Si 原子が 4 つの O 原子と結合していれば、6 つ (=4C₂) の閉ループが定義される。そして、SiO₂ 構造モデル中の各 Si 原子を基点と

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

して最短経路の閉ループを求めて、各サイズの閉ループの合計を Si 原子の総数で割ったものが、最短経路分析のリング統計である。得られた SiO₂ 構造は、4~9 員環から主に構成されている。その頻度は 6 員環が最大であり、5 員環、7 員環と続いている。この分布は、非晶質 SiO₂ と共通している²⁹⁻³¹⁾。

非晶質 SiO₂ の二体相関関数は、頂点の酸素原子を共有する SiO₄ 正四面体が成す無秩序な 3 次元の網目構造 (continuous random network: CNT) モデル^{32,33)} で良く説明できることが知られている。得られた構造モデルの組成 SiO_x は $x=1.93$ であり、化学量論的組成 ($x=2$) に近い。二体相関関数の第 1 の Si-O ペアのピーク位置は、通常のシリカ中の Si-O の結合長 (1.62 Å) に一致している。また、動径分布関数の第 1 のピークの面積は 2.63 となり、これは、Si 原子が 4 つの O 原子と、O 原子が 2 つの Si 原子と結合していることに対応した値 $8/3(=(4N_{\text{Si}}+2N_{\text{O}})/(N_{\text{Si}}+N_{\text{O}}))$ に近い。第 3 の Si-Si ペアのピーク位置は、Si-Si 結合 (2.35 Å) を仮定するには長すぎ、Si-O-Si の架橋構造における Si-Si 距離 (~3 Å) に近い。これらのことは、Si-O 結合の網目構造を意味する。これらに併せて、O-Si-O 角が正四面体角を中心とする分布を取ることは、SiO₄ 正四面体が基本構成要素となっていることを示す。さらに、二体相関関数の近距離側のピーク位置、Si-O-Si 角の平均値、リング統計の 3 点が非晶質 SiO₂ のものと良く一致することから、SiO₄ 正四面体が成す短距離秩序も非晶質 SiO₂ と非常に似たものになっていることが分かる。

3.5 熱成長 SiO₂ 膜からの X 線回折ピークの起源

本研究で作成した SiO₂/Si 界面構造モデルは、最近の高輝度 X 線回折実験の結果^{19,24)} を再現するだけでなく、二体相関関数、結合角分布、リング統計においては非晶質 SiO₂ と非常に似た構造特性を示し、過去に確立されている実験結果とも矛盾しない。この実験結果との優れた一致により、本 SiO₂/Si 界面構造モデルを解析し、熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性を議論することは、十分な意味を持つと考える。

本 SiO₂/Si 界面構造モデルを理解する上で、図 3.3a と図 3.8a に示される pseudo-cristobalite/Si(001) 構造モデルは、参照構造としての役割を果たす。pseudo-cristobalite は結晶 Si の全ての Si-Si 結合の midpoint に酸素原子を挿入し、その格子を、結合の組替を許さず、表面法線方向に c 倍 (~2) に引き伸ばすことで得られる。従って、pseudo-cristobalite は β -cristobalite と同じ結合ネットワークのトポロジーを持ち、下地の Si 格子とエピタキシャルな関係で整合している。

表面法線方向に c 倍の膨張を仮定した pseudo-cristobalite 格子を基準点として、本 SiO₂ 構造モデル中の各原子の、対応する基準点からの変位ベクトル、 δ_j 、を考える。変位ベクトルの総和の表面法線方向 (e_{\parallel}) の成分がゼロになるような、膨張率 c を求める

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

($\mathbf{e}_{\parallel} \cdot \sum \delta_j = 0$)。本 SiO₂ 構造モデルに対しては、 $c=1.92$ である。この時、変位ベクトルの総和の基板面内方向 (\mathbf{e}_{\perp}) の成分も同時にほぼゼロになる ($\mathbf{e}_{\perp} \cdot \sum \delta_j / N_{atom} < 0.1 \text{ \AA}$)。但し、変位ベクトルの根 2 乗平均、 $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ 、は、 1.59 \AA である。即ち、本 SiO₂ 構造モデルは、全体に渡る平均の格子点は pseudo-cristobalite をとるが、個々の原子はその格子点から大きく変位している構造である。言葉を変えれば、本 SiO₂ 構造モデルは全体として、極めて結晶性の悪い pseudo-cristobalite の結晶相である。

実空間において結晶格子がある方向に c 倍に拡大された場合、逆空間において対応する逆格子は同じ方向に $1/c$ に縮小する。従って、pseudo-cristobalite は結晶 Si の逆格子点 (\mathbf{G}) それぞれに対応する逆格子点 (\mathbf{G}') を持つ。 \mathbf{G}' は、 \mathbf{G} と次の関係にある。 $\mathbf{G}' = 1/c \mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\perp}$ 、ここで、膨張率を c 、表面法線方向に対して \mathbf{G} の平行な成分を \mathbf{G}_{\parallel} 、垂直成分を \mathbf{G}_{\perp} とした。このとき、図 3.8c に示すように、 \mathbf{G}' は、 \mathbf{G} なるバルクの Bragg 反射から伸びる CTR 上に必ず位置する。

図 3.5 の上部に、 $c=2$ を仮定した 10 nm の膜厚の pseudo-cristobalite からの X 線回折強度分布を併せて示す。この強度分布において、 $l=0.5$ の位置 (座標 1,1,0.5) にラウエ関数型の回折ピークが存在する。このピークは、pseudo-cristobalite 内の (1,1,1/c) 平行平面 (図 3.8b) からの Bragg 反射である。この平行平面は、元の結晶 Si 内の (111) 原子面を [001] 方向へ 2 倍 ($c=2$) に引き伸ばすことによって派生したものである。本 SiO₂/Si 構造モデルに対して 1,1,0.52 に現れたラウエ関数型の回折ピークは、pseudo-cristobalite に対して 1,1,0.5 に現れた Bragg 反射と本質的に同じであり、本 SiO₂/Si 構造モデル中に元の結晶 Si の (111) 原子面に由来する秩序性が残っていることを意味している。その秩序性は、[1,1,0.52] を法線方向とし、 3.60 \AA の周期を持つ。大きな原子変位があるものの、その秩序性は全体として下地の結晶 Si とエピタキシャルな関係を保っている。これが、その回折ピークがエピタキシャル薄膜結晶からの Bragg 反射に似た強度プロファイルを示す理由である。また、111、 $\bar{1}11$ 、 $1\bar{1}1$ 、 $\bar{1}\bar{1}1$ の 4 つの等価な Bragg 点からの CTR 上に同様な回折ピークが現れることは、元の結晶 Si の 4 つの {111} 原子面に由来する秩序性が同じく存在していることを意味している。

pseudo-cristobalite は結晶 Si の秩序を全て受け継いだ構造であり、Si(001) 面上の pseudo-cristobalite は、結晶 Si の指数 h, k, l の Bragg 反射各々に対応して指数 $h, k, l/c$ の位置に Bragg 反射を示す。図 3.9 に 00 l 、11 l 、20 l 、22 l 、等の、[001] 方向へ伸びる CTR を示す。また、図 3.10、3.11、3.12 に、原点から遠ざかる順で、各 CTR 上の X 線回折強度分布を示す。図中、得られた 10 nm の SiO₂/Si(001) 構造モデルからの回折強度分布が、10 nm の pseudo-cristobalite/Si(001) 構造モデルからの回折強度分布と比較されている。pseudo-cristobalite は、結晶 Si の逆格子点を [001] 方向に $1/2$ に縮小した CTR 上の位置に、ラウエ関数型の強度プロファイルを持つ Bragg 反射を示すことが分かる。

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

そして、1,1,0.5 近傍の回折ピークを除いて、pseudo-cristobalite の Bragg 反射は、得られた SiO₂/Si(001) 構造モデルに対しては消失していることが分かる。これは、1,1,0.5 近傍以外の高次の回折ピークは観測されないという実験結果と一致する。

pseudo-cristobalite の高次の反射が消失する理由は、得られた SiO₂ 構造モデルにおいて各原子が平均の格子点から大きく変位している点にある。逆空間において位置 \mathbf{G} にある回折ピークは、実空間において \mathbf{G} に垂直な面間隔 $d_{\mathbf{G}}=2\pi/|\mathbf{G}|$ の平行平面からの Bragg 反射である。定性的に言って、その原子面を構成する各々の原子が平均でその面間隔の半分以上も変位する場合、その面周期性は失われたに等しい。より定量的には、原子変位はピーク位置とその幅には影響を与えないが、その強度を Debye-Waller 因子、 $\exp\left\{-\frac{2\pi^2}{3}\frac{\langle\delta^2\rangle}{d_{\mathbf{G}}^2}\right\}$ 、を乗じただけ減少させる。面間隔に対する変位の比の 2 乗に従って、強度は指数関数的に小さくなる。従って、同じ原子変位であっても、より小さい面間隔に対応するより高次の反射の方が、ピーク強度の減少の程度が大きい。そして、得られた SiO₂ 構造モデルに対して見積もられた原子変位は、結晶 Si の殆どの面間隔と比較して大きい。111 点は、禁制反射でない最も低指数の逆格子点に対応し、最大の面間隔 3.14 Å を持つ。一方、111 点の次に低指数の逆格子点は 220 点であり、対応する (220) 面の面間隔は 1.92 Å である。従って、元の結晶 Si の {111} 原子面に由来している周期性からの Bragg 反射に対しては、原子変位の影響が最小になる。他の高次の面周期性は、大きな原子変位に埋没し消失している。

Yamasaki らは、第一原理計算により、pseudo-cristobalite は非常に歪んだ構造であり安定に存在しないことを示している²³⁾。結晶 SiO₂ の様々な多形 (quartz、cristobalite、tridymite、coesite) や非晶質 SiO₂ は、共通して SiO₄ 正四面体を基本構成要素とする。従って、それらの物質中の Si-O の結合長と O-Si-O の結合角は、それぞれ 1.52~1.62 Å、109° 前後とほぼ決まった値になる。これに対して、様々な面方位の基板上的 pseudo-cristobalite を考えると、Si-O の結合長は 1.2~2.4 Å、O-Si-O の結合角は 66~125° の範囲でばらついた値を取る。また、pseudo-cristobalite は 6 員環のみから構成される。本 SiO₂ 構造モデルは、全体に渡る平均の格子点として pseudo-cristobalite をとるが、前節で議論したように、1.62 Å の Si-O の結合長と、正四面体角を中心とする O-Si-O 角の分布を持ち、さらにネットワークのトポロジーにおいても CNT モデルに近い。従って、歪みエネルギーの観点において、安定に存在し得る構造である。また、実験結果と一致して、pseudo-cristobalite の高次の Bragg 反射が消失していることは、元の結晶 Si の {111} 原子面以外の高次の結晶面由来の秩序性が本 SiO₂ 構造モデル中に存在していないことを示しており、これは、本 SiO₂ 構造モデルが実際の熱酸化膜と比較し得る程度に非晶質化されていることを示す一つの証拠である。

以上の議論により、熱酸化膜は完全には非晶質でなく、元の結晶 Si の {111} 原子面に

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

由来する残余秩序を保持していると、結論される。2000 年に Ikarashi ら³⁴⁾ は、イオンビームによる薄膜化の後、CF₄ エッチングにより表面のダメージを取り除いた、5 nm の厚さを持つ SiO₂/Si(001) の試料を HRTEM で観察し、pseudo-cristobalite に似た構造が界面近傍に存在していることを示している。本結論は、Ikarashi らの結果と整合性が高い。上記の酸化膜からの X 線回折の特性は、pseudo-cristobalite に似た構造が、界面近傍に限定されるものでなく、局所的な原子変位を増大させながら、酸化膜全体に広がっていることを示している。熱成長 SiO₂ 膜と異なって、化学気相堆積 (CVD) 法による堆積 SiO₂ 膜に対しては CTR 上に回折ピークは観測されない³⁵⁾。堆積 SiO₂ 膜は、結晶 Si から成長したという履歴を持たないため、残余秩序は存在し得ない。残余秩序の有無は、熱成長 SiO₂ 膜と堆積 SiO₂ 膜の根本的な違いである。

熱成長 SiO₂ 膜の残余秩序は、結晶性が極めて悪いにもかかわらず、大面積に渡り基板 Si とエピタキシャルな位相関係を保持している。これは、ほぼ完全な結晶性をもつ基板 Si の秩序性を引き継いだ残余秩序に特異な性質と言える。残余秩序の結晶性は極めて悪いので、熱成長 SiO₂ 膜の部分的な構造は非晶質状である。しかし、残存する {111} 原子面由来の秩序性は位相が揃っているため、SiO₂ の体積に応じて強度が大きくなる回折ピークを発生させることが可能である。熱成長 SiO₂ 膜全体に渡る秩序性は、同じ回折法でありながら、電子線回折では観測されていないが、X 線回折では観測された。この理由の一つは、電子線回折が比較的狭い領域の構造を観測しているのに対して、X 線回折は試料全体に渡って平均化された統計情報を得ていることにありとえられる。一方、非晶質中にランダムに分布する微結晶を観察する場合、HRTEM では観測可能であるが、X 線では、それぞれの微結晶からの散乱は in-phase だけでなく out-phase でも干渉するため観測できないと考えられる。また、熱成長 SiO₂ 膜の残余秩序を電子線回折で観測できないことのもう一つの理由として、電子線照射によって残余秩序の程度が減少することが考えられている。Yoshida らは、RHEED 銃による電子線照射により extra peak の強度が減少することを確認している³⁶⁾。

3.6 第三章のまとめ

熱成長 SiO₂ 膜の大規模な原子レベルのモデリングを行い、逆空間において 111 Bragg 点から伸びる CTR 上にラウエ関数的な強度プロファイルをもつ X 線回折ピークを再現する SiO₂/Si(001) 界面構造モデルを得た。再現された X 線回折ピークの位置と、強度プロファイルは、最近の X 線回折実験の結果と良い一致を示す。得られた SiO₂ 構造モデルは、二体相関関数、結合角分布、リング統計による構造評価では、非晶質 SiO₂ の CNT モデルと非常に似た構造特性を示す。このことは、過去に確立された実験結果と

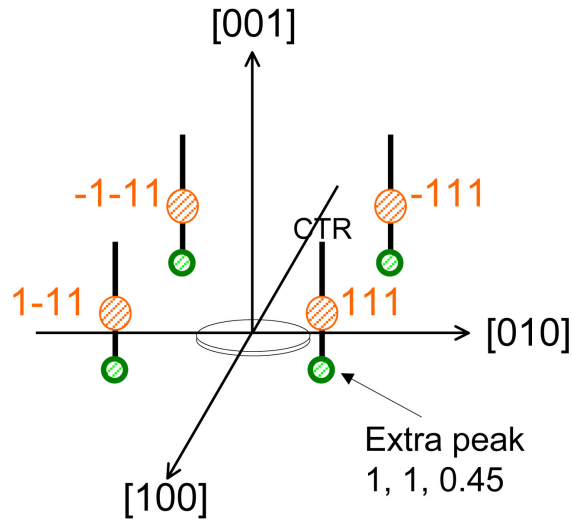
3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

矛盾しない。同時に、その SiO_2 構造モデルは、 Si-O の結合長や O-Si-O の結合角の分布から判断して、歪みエネルギーが少なく、安定に存在し得る構造であることが分かる。

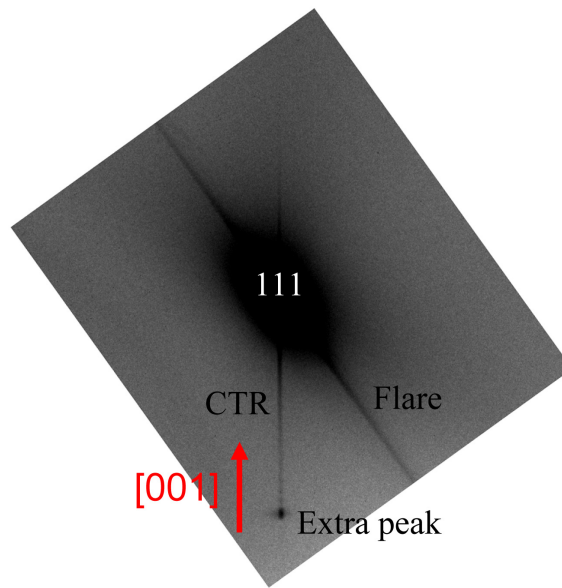
その SiO_2 構造モデルは、元の結晶 Si の $\{111\}$ 原子面に由来する残余秩序を保持している。一方、局所的な原子変位が大きく、他の高次の指数面に由来する秩序は失っている。その秩序性は、元の結晶 Si の秩序性を引き継いだものであり、全体として下地の結晶 Si とエピタキシャルな関係を保っている。このため、その残余秩序は、鋭いスポット状の回折ピークを発生させる。

その SiO_2 構造モデルは、現在までの広範囲な実験結果を包括的に説明することから、熱成長 SiO_2 膜は元の結晶 Si の構造を反映した残余秩序を保持している、と結論された。これは、これまで非晶質と考えられてきた酸化膜の描像とは異なっており、革新的な知見である。

3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明



(a)



(b)

図 3.1: 熱成長 SiO_2 膜からの X 線回折ピーク (extra peak);(a)111 Bragg 点周辺の逆空間の模式図。(b)111 Bragg 反射と $[001]$ 方向に伸びる CTR 散乱を含む面の X 線散乱強度分布 [imaging plate(IP) 検出器²⁰⁾]. [文献¹⁹⁾ より]

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

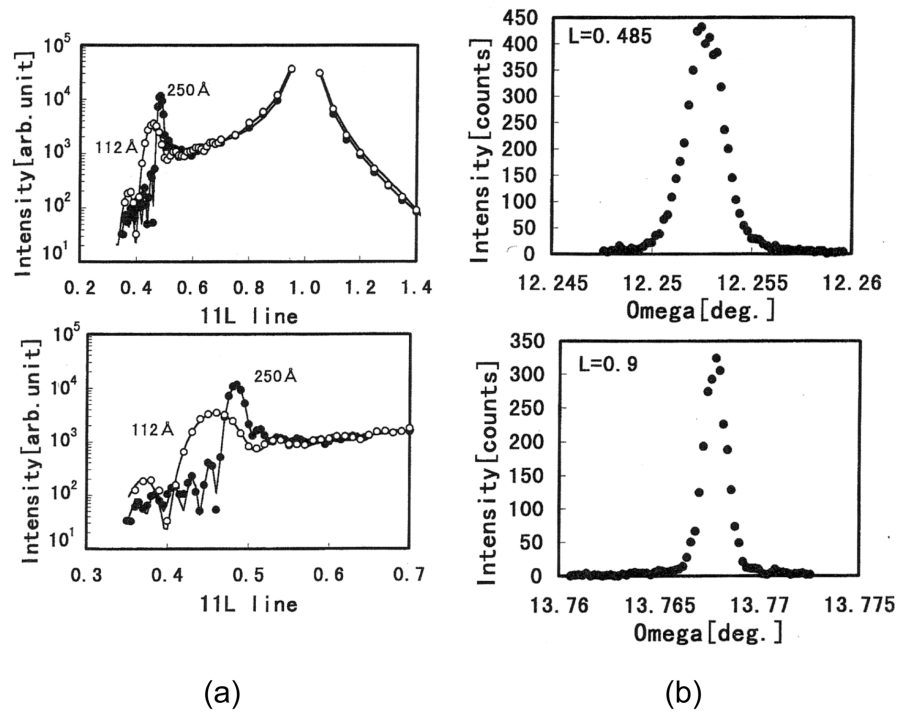


図 3.2: extra peak 周辺の X 線回折強度分布;(a) 上:CTR に沿った強度分布 (11 l ライン)。下:拡大図。黒点と白点は、酸化膜厚 250 Å の試料と 112 Å の試料に対応する。(b)CTR に垂直な方向の強度分布。上:extra peak の半値幅 ($l=0.485$)。下:Si 表面からの CTR 散乱の半値幅 ($l=0.9$)。[文献¹⁹⁾より]

3章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

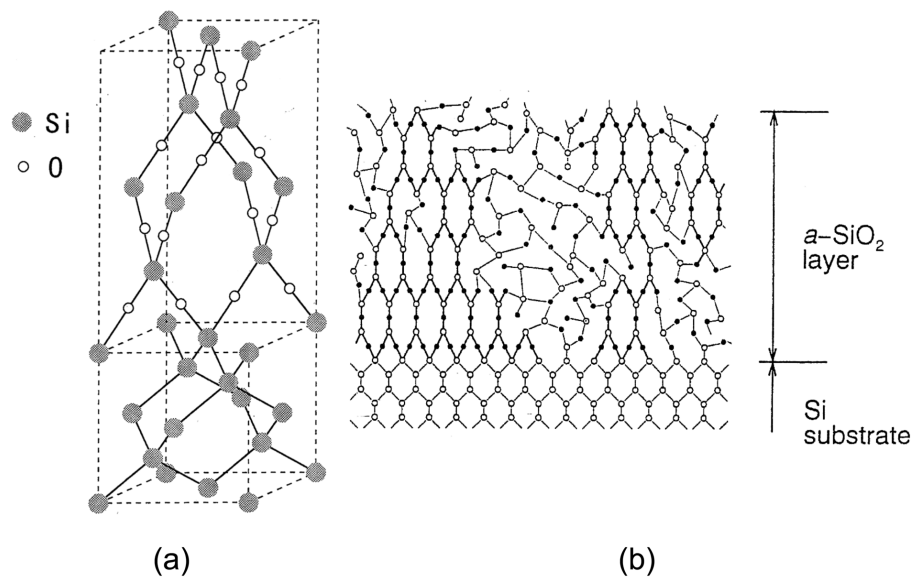


図 3.3: (a)pseudo-cristobalite。 (b) 微結晶 SiO_2 分布モデル。[文献^{18,19)} より]

3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

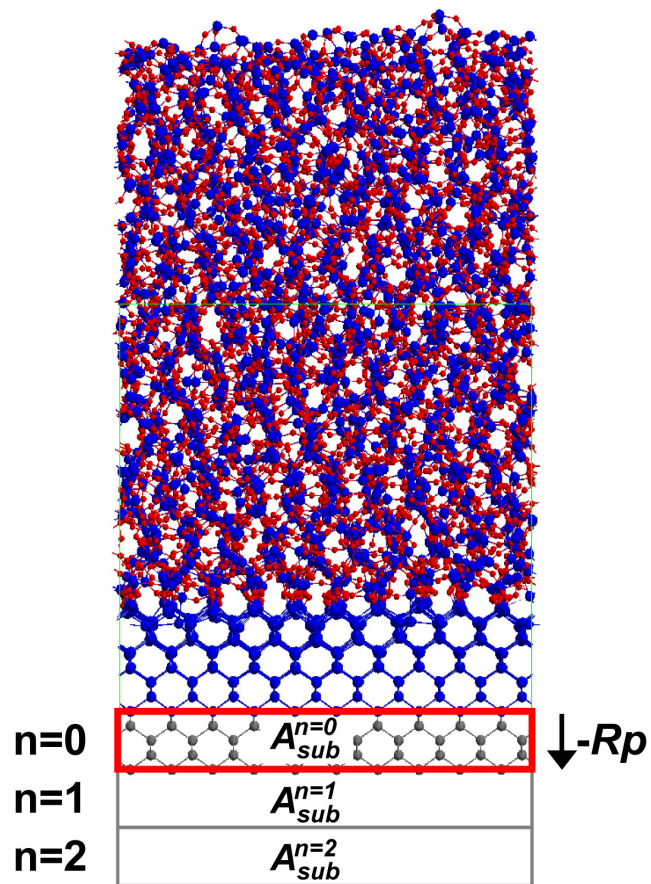


図 3.4: 基板 Si からの X 線回折強度分布の計算方法の説明図

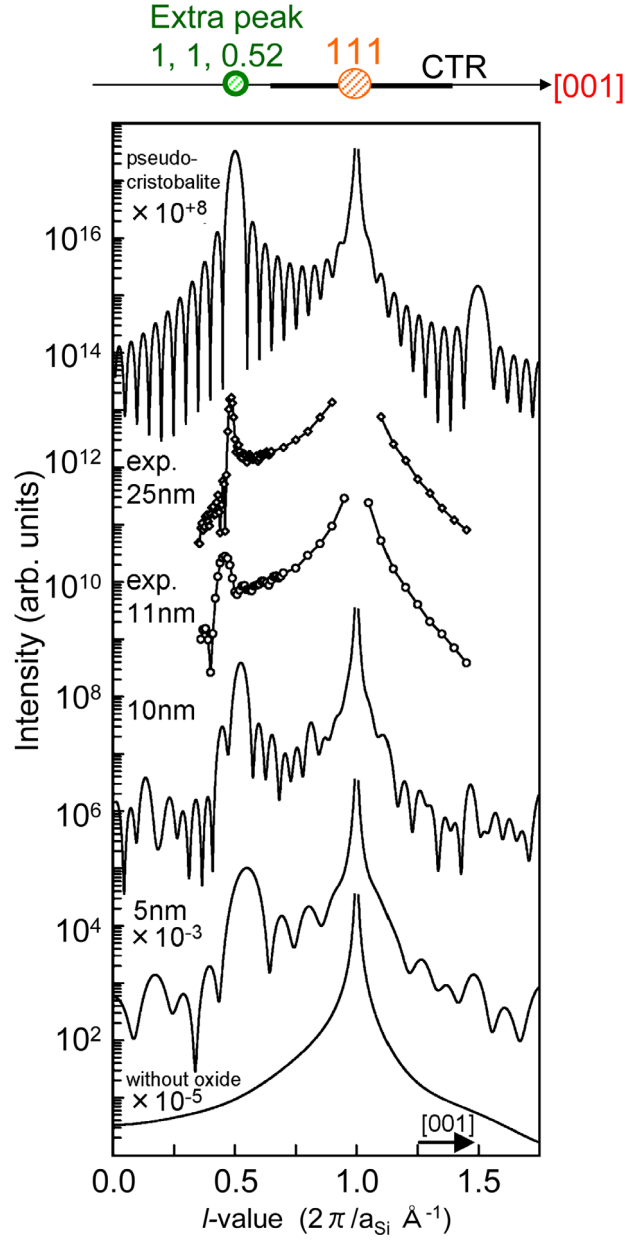


図 3.5: 膜厚 5 nm と 10 nm の SiO₂/Si(001) 構造モデル (図 2.3b,c) からの X 線回折強度分布;111 点からの CTR に沿った強度分布 (11 l ライン)。SiO₂ 部分を取った基板 Si と 10 nm pseudo-cristobalite/Si(001) 構造モデルからの強度分布および図 3.2a の実験結果も示されている。

3章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

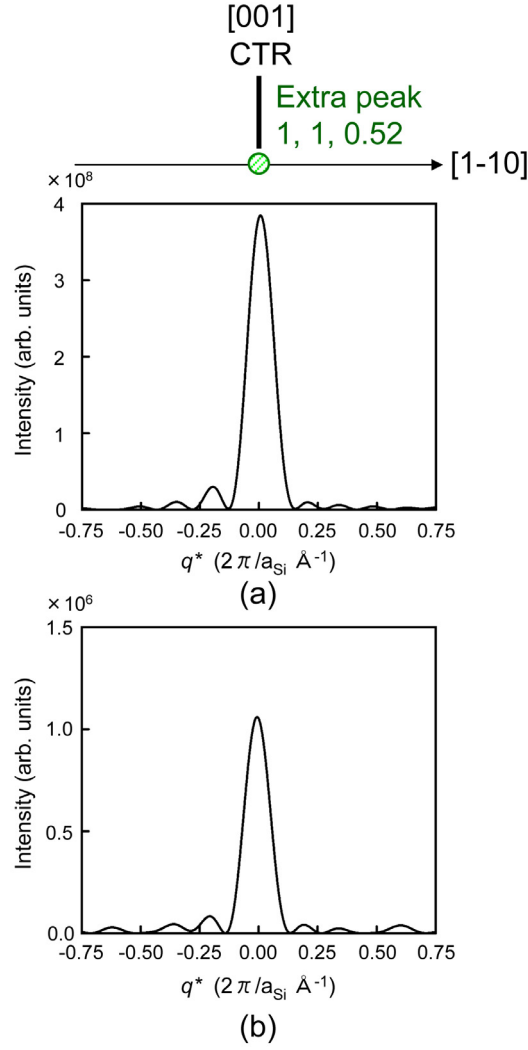


図 3.6: CTR に垂直な方向 ($[1\bar{1}0]$ 方向) の強度分布; q^* は CTR からの距離。 $q^*=0$ は、1,1,0.52 に対応する。(a)10 nm の SiO₂/Si(001) 界面構造モデルに対して。(b)(a) のモデルの内 SiO₂ 部分を取り除いた Si 基板部分に対して。

3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

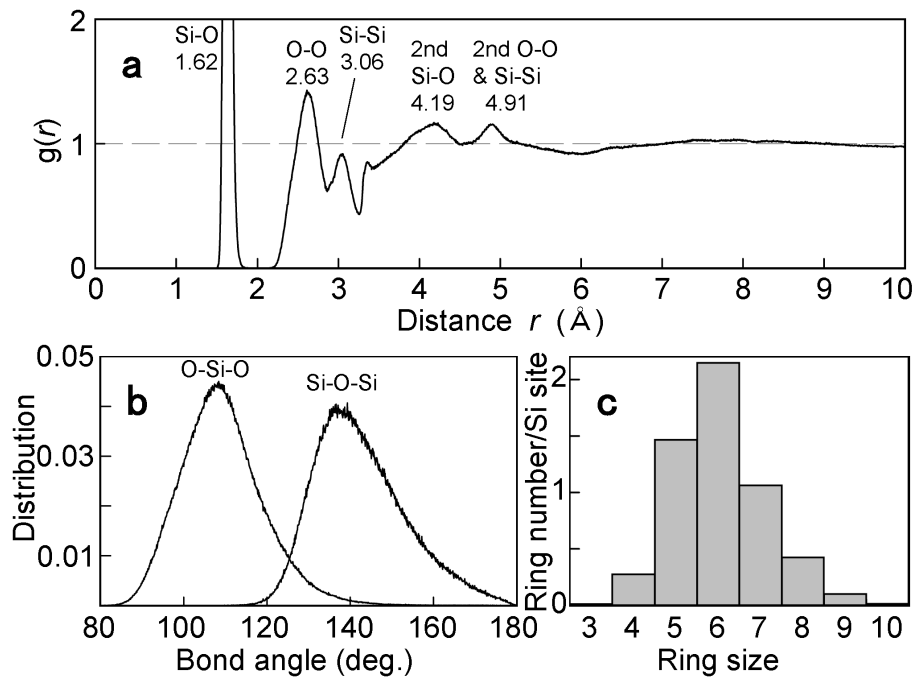


図 3.7: Si(001) 基板上の 10 nm の SiO_2 構造モデルの評価。(a) 二体相関関数。(b) 結合角分布。(c) リング統計。

3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

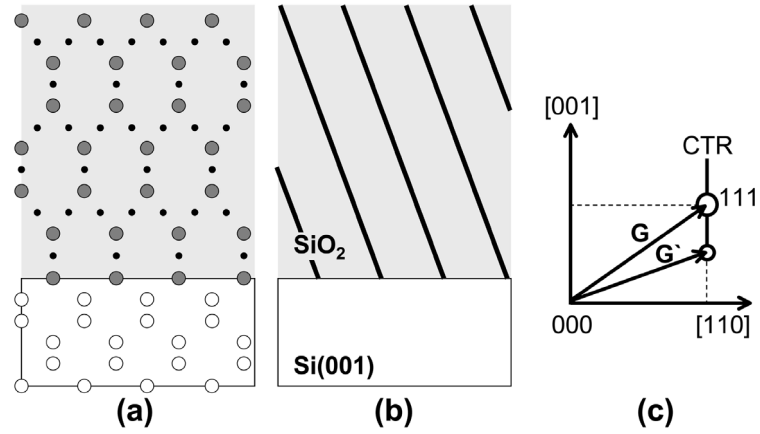


図 3.8: (a)pseudo-cristobalite/Si(001) 構造の模式図。大小の円は、Si と O 原子をそれぞれ表す。(b)Si(001) 基板上の pseudo-cristobalite に存在する $(1,1,1/c)$ 平行平面。(c)111 Bragg 点近傍の逆空間の模式図

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

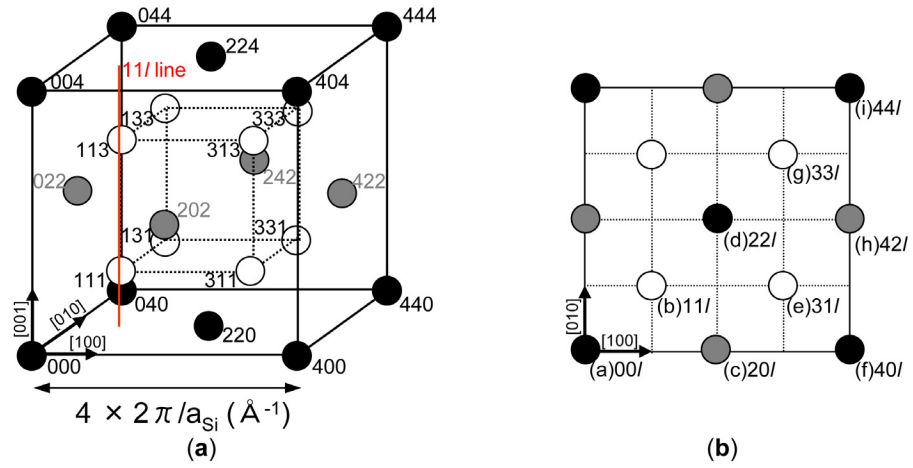


図 3.9: (a) 結晶 Si の逆格子の模式図; 結晶 Si の禁制反射でない逆格子点の指数は、 h, k, l : *even* 且つ $h+k+l=4n$ か、 h, k, l : *odd* の条件を満たす。(b)(a) の $[001]$ 方向への投影図; $00l$ 、 $11l$ 、 $20l$ 等の CTR の位置関係を示す。この CTR に沿って、図 3.10、3.11、3.12 の回折強度分布は計算されている。

3 章 熱成長 SiO_2 膜に存在する秩序性の解明

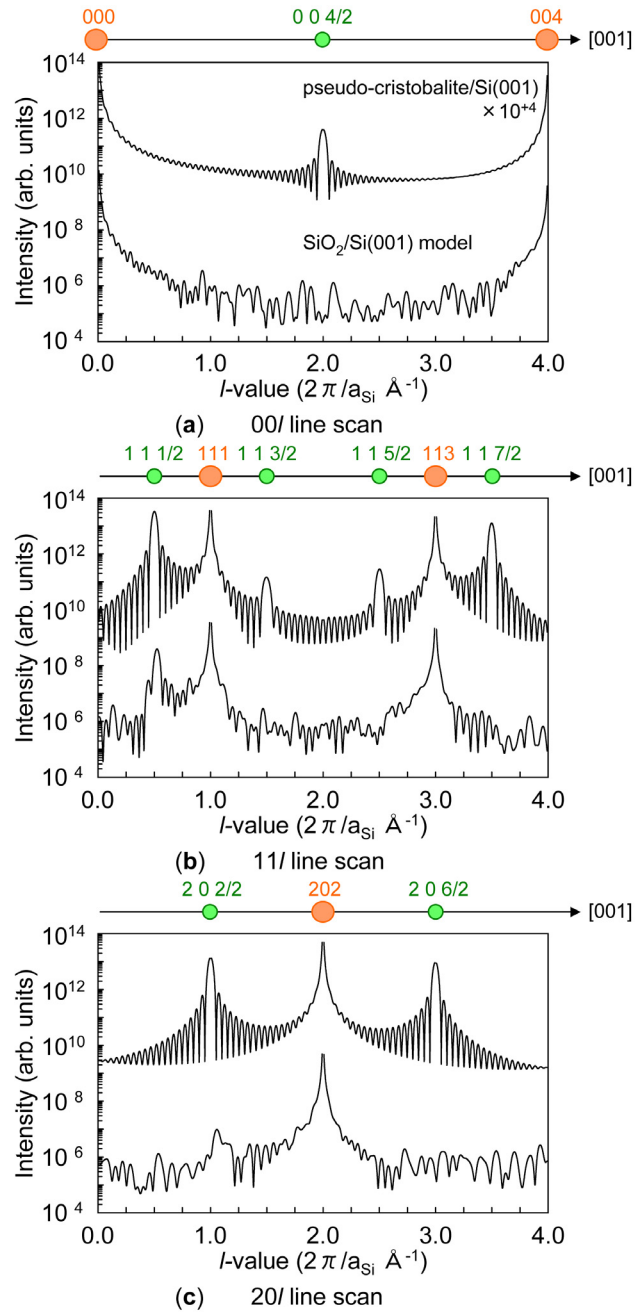


図 3.10: (a)00 l 、(b)11 l 、(c)20 l 、ライン上の X 線回折強度分布

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

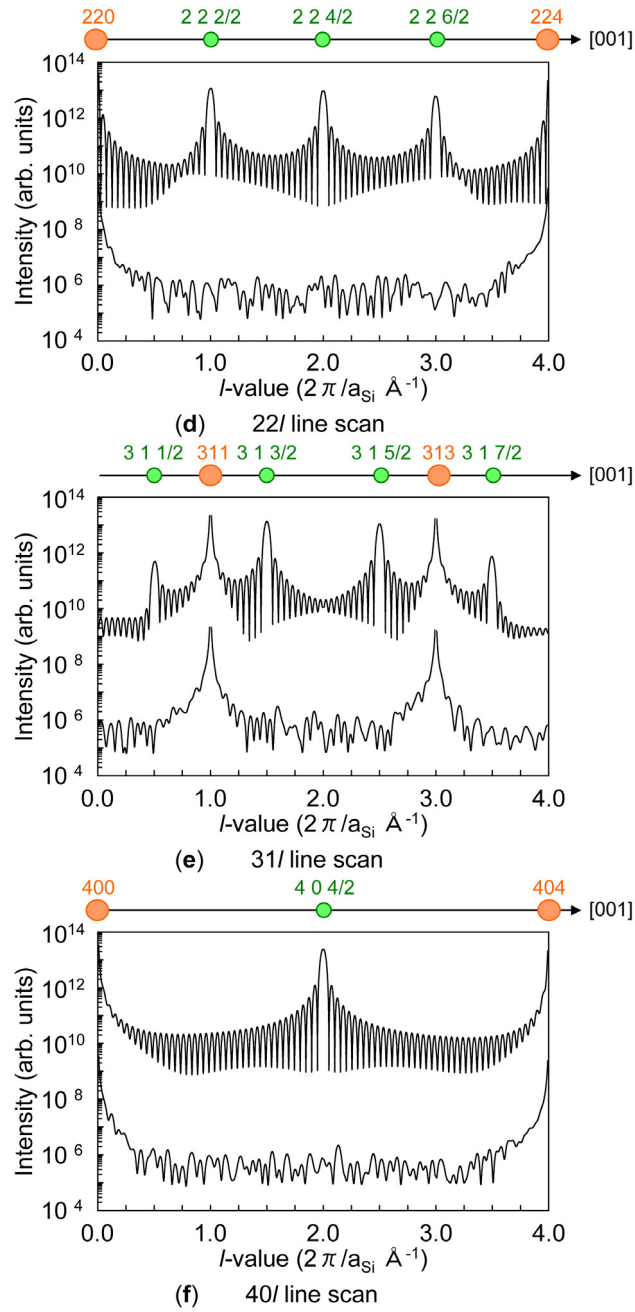


図 3.11: (d)22 l 、(e)31 l 、(f)40 l 、ライン上の X 線回折強度分布

3 章 熱成長 SiO₂ 膜に存在する秩序性の解明

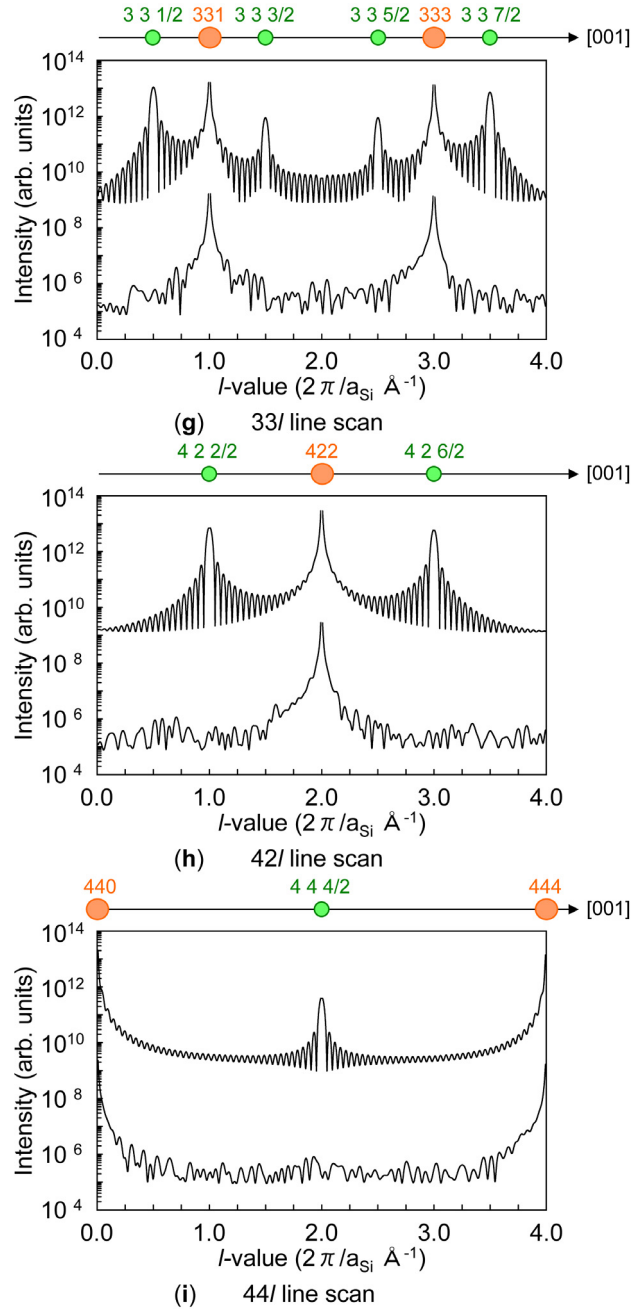


図 3.12: (g)33 l 、(h)42 l 、(i)44 l 、ライン上の X 線回折強度分布

参考文献

- [1] N. Nagasima, Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 879 (1970).
- [2] O. L. Krivanek, P. H. Gaskell, and A. Howie, Nature **262**, 455 (1976); O. L. Krivanek, T. T. Sheng, and D. C Tsui, Appl. Phys. Lett. **32**, 437 (1978).
- [3] W. A. Tiller, J. Electronchem. Soc. **128**, 689 (1981).
- [4] F. Herman, and R. V. Kasowski, J. Vac. Sci. & Technol. **19**, 395 (1981).
- [5] B. J. Mrstik, A. G. Revesz, M. Ancona, and H. L. Hughes, J. Electronchem. Soc. **134**, 2020 (1987).
- [6] P. H. Fuoss, L. J. Norton, S. Brennan, and A. Fischer-Colbrie, Phys. Rev. Lett. **60**, 600 (1988).
- [7] (1)Fuoss らからの続報が無い。(2) 他のグループでは Fuoss らの実験結果を確認出来ない [T. Shimura, Osaka Univ., and M. Umeno, Fukui Univ. of Tech., private communication]。(3) Takahasi らは、彼らの論文において、Fuoss らが報告した回折ピークは、基板 Si からの熱散漫散乱ではないかとの疑問を呈している [I. Takahashi, T. Shimura, and J. Harada, J. Phys. Cond. Matter **5**, 6525 (1993).]。
- [8] F. Rochet, S. Rigo, M. Froment, C. D'Anterroches, C. Maillot, H. Roulet, and G. Dufour, Advance in Physics, **35**, 237 (1986)
- [9] F. Rochet, M. Froment, C. D'Anterroches, H. Roulet, and G. Dufour, Phil. Mag. B **59**, 339 (1989)
- [10] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk, Phys. Rev. Lett. **59**, 213 (1987).
- [11] G. Renaud, P. H. Fuoss, A. Ourmazd, J. Bevk, and B. S. Freer, P. O. Hahn, Appl. Phys. Lett. **58**, 1044 (1991).

- [12] I. Hirose, K. Akimoto, T. Tatsumi, J. Mizuki, and J. Matsui, *J. Cryst. Growth* **103**, 150 (1990).
- [13] T. A. Rabedeau, I. M. Tidswell, P. S. Pershan, J. Bevk, and B. S. Freer, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 706 (1991).
- [14] H. Akatsu, Y. Sumi, and I. Ohdomari, *Phys. Rev. B* **44**, 1616 (1991).
- [15] F. M. Ross, and J. M. Gibson, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1782 (1992).
- [16] H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 345 (1998) and references therein.
- [17] Y. Iida, T. Shimura, J. Harada, S. Samata, and Y. Matsushita, *Surf. Sci.* **258**, 235 (1991).
- [18] I. Takahashi, T. Shimura, and J. Harada, *J. Phys. Cond. Matter* **5**, 6525 (1993).
- [19] T. Shimura, T. Takahashi, and J. Harada, and M. Umeno, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface-3*, edited by H. Z. Massoud *et al.* (Electrochemical Soc., Pennington, 1996) Vol. 1996-1, p. 456.
- [20] 宗川繁, 応用物理 **69**, 420 (2000).
- [21] N. Awaji, Y. Sugita, Y. Hori, and I. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2669 (1999).
- [22] T. Hattori, T. Igarashi, M. Ohi, and H. Yamagishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1436 (1989).
- [23] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **63**, 115314 (2001).
- [24] A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin, and L. Ortega, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4254 (1995); T. Shimura *et al.*, *ibid.* **79**, 4932 (1997); A. Munkholm *et al.*, *ibid.* **79**, 4933 (1997).
- [25] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, 「X線構造解析」, (内田老鶴圃, 1998).
- [26] in *International Tables for Crystallography*, edited by A. J. C. Wilson, and E. Prince (Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1999) Vol. C, p. 572.

- [27] for example, D. K. Bowen, and B. K. Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, (Taylor and Francis, UK, 1998).
- [28] P. A. V. Johnson, A. C. Wright, and R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 109 (1983).
- [29] B. P. Feuston, and S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988).
- [30] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1993).
- [31] A. Pasquarello, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145 (1998).
- [32] W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [33] D. L. Evans, and S. V. King, *Nature* **212**, 1353 (1966); R. J. Bell, and P. Dean, *ibid.* **212**, 1354 (1966).
- [34] N. Ikarashi, K. Watanabe, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **62**, 15989 (2000).
- [35] T. Shimura, H. Sensui, and M. Umeno, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 637 (1998).
- [36] T. Yoshida, T. Shimura, M. Umeno, and O. Sakata, 「第 63 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 NO.2(JSAP Catalog Number:AP021133-02)」, p.715 (24p-C-2) (2002).

4 章

熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の 相関

熱酸化膜からの X 線回折ピークの起源がひとたび明らかになれば、その位置と強度は、熱酸化膜の構造を定量的に評価する新しい指標になり得る。本章では、成膜温度を変化させて Si(001) 基板の大規模な酸化シミュレーションを行い、得られた SiO₂ 構造モデルの成膜温度依存性を調べる。また、成膜後の熱処理による構造変化も調べる。シミュレーションに対応する X 線回折実験も行う。X 線回折ピークの解析から、これまで単に非晶質 SiO₂ 膜の密度緩和として考えられてきた熱成長 SiO₂ 膜の構造緩和過程を、元の結晶 Si の残余秩序の消失過程として理解する。より高い温度で成長した SiO₂ は、より少ない程度の残余秩序を持つ。その残余秩序は、熱処理によって減少し、最終的には完全に非晶質化する。熱処理が残余秩序を回復させることはない。熱処理によって回折ピークの位置は CTR に沿って移動する。これは、SiO₂ の表面法線方向の体積膨張に対応している。

4.1 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴依存性に関する従来の研究と本章の 目的

1965 年に、Deal と Grove は、酸化膜中を拡散してきた酸化種が SiO₂/Si 界面に到達し、そこで Si と反応して酸化物を形成するという Si の熱酸化のモデルを提案した¹⁾。このモデルは、特に高温において酸化速度の実験結果を非常によく説明することから、広く受け入れられている²⁾。Si の熱酸化の際には、生成された SiO₂ の体積の 44% の体積の Si が消費される³⁾。Si と SiO₂ のモル体積は、それぞれ 12.06 と 27.18 cm³/mol であり、Si から SiO₂ への転換の際には 2.25 倍のモル体積膨張がある。界面の Si が酸化された際、この体積膨張を原因として極めて強い圧縮応力が発生する。そして、同時に SiO₂ の体積膨張と塑性変形による応力の緩和機構が作用すると考えられている。1978

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

年に Taft は、700~1200°C^{4,5)} の酸化温度で形成された熱成長 SiO₂ 膜の屈折率を測定し、低温ほど屈折率が大きく、温度の上昇とともに屈折率が小さくなることを示した。SiO₂ の屈折率と密度はほぼ一次の関係にあるため⁶⁾、Taft の結果は、熱成長 SiO₂ 膜の密度は低温ほど大きく、高温ほど減少することを示している。1988 年に Kobeda らは、酸化による Si 基板の反りをレーザーを使って測定することにより、熱成長 SiO₂ 膜の内部応力の酸化温度依存性と膜厚依存性を測定した⁷⁾。熱成長 SiO₂ 膜の内部応力は、酸化温度が上昇するほど、また、膜厚が増大するほど減少した。1989 年に Fitch らは、熱成長 SiO₂ 膜の赤外吸収測定を行い、Si-O 結合の伸縮振動に対応する吸収バンドのピーク位置とピーク幅が、酸化温度や膜厚によって変化することを報告している⁸⁾。この吸収バンドを Si-O-Si の結合角分布と対応付けることにより、熱成長 SiO₂ 膜の歪みも、酸化温度が上昇するほど、また、膜厚が増大するほど減少することを示した。これらの実験結果は、界面で発生した圧縮された SiO₂ に対し、その後の熱酸化が歪み緩和を促す熱処理として作用することを示している。熱成長 SiO₂ 膜内に存在する歪みは、発生当初のものがそのまま維持されているのではなく、その後の熱処理過程で解放されずに残留したものである。1990 年に Taniguchi らは、熱処理による応力緩和の効果を、屈折率と膜厚の変化を測定することで調べている⁹⁾。熱成長 SiO₂ 膜の膜厚は、成膜後、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うと増大した。また、まず低温の酸化により残留応力が大きい SiO₂ を作成し、異なる温度で熱処理を行った後、同一条件で第二酸化を行った。その結果、第二酸化の条件は同じであっても、成膜後の熱処理の温度が高いものほど、酸化膜の増大量が多くなる。特に、第二酸化の際の酸化膜の増大量と熱処理後の屈折率には明確な一次の関係があることが示された。この結果は、熱処理によって SiO₂ の密度が減少し、このため酸化種の SiO₂ 中の拡散係数が増大したことを示している。

このように従来、屈折率、基板の反り、赤外線吸収量、膜厚といったマクロな量が実験で測定され、これらの変化に基づいて熱成長 SiO₂ 膜の構造の歪みとその緩和機構が議論されてきた。これに対して、原子レベルの理論的な研究は、熱成長 SiO₂ 膜のミクロな構造変化を直接検討し、マクロな測定量の間の体系的な相関を明らかに出来ると期待される。しかし、過去の SiO₂/Si 界面構造に関する理論的な研究は、熱平衡状態における最安定構造を求めることを主に目指しており、酸化温度や成膜後の熱処理の影響を検討したものは殆どない。その理由の一つは、過去の殆どの理論的研究¹⁰⁻¹³⁾ が、初期構造として尤もらしい結晶 SiO₂ を結晶 Si 基板に接続した界面構造を仮定し、その後、熱的に融解させ最安定な SiO₂/Si 界面構造を得る、という方法論を取るためである。

本章では、成膜温度を変化させて Si(001) 基板の大規模な酸化シミュレーションを行い、結晶 Si から成長した SiO₂ 構造モデルの成膜温度依存性を調べる。また、成膜後の熱処理による構造変化も調べる。結合ネットワーク、質量密度、結合角分布に加えて、

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

特に、熱成長 SiO₂ 膜からの X 線回折ピークの位置と強度の変化に注目して解析を行う。成膜温度の異なる熱成長 SiO₂ 膜と、同一温度で成膜後異なる温度で熱処理した熱成長 SiO₂ 膜からの X 線回折強度分布を実際に測定し、計算結果と比較する。X 線回折実験は、福井工業大学梅野正隆教授と大阪大学志村考巧講師によって、本研究との共同研究として行われた。

4.2 熱履歴の異なる SiO₂/Si(001) 界面構造モデルと実験試料の作成

成膜温度の異なる SiO₂/Si(001) 界面構造モデル

第 2 章 2.3 節で説明した、1073 K における SiO₂/Si(001) 界面構造の大規模なモデリングと同じ手順と規模で、0 K と 2000 K の成膜温度における構造モデルを作成する。酸化が結晶 Si の表面から layer-by-layer で進行するように、O 原子を Si-Si 結合に一個ずつ挿入し、その度に構造最適化計算を施す。酸素を 20 個挿入する度に、設定した成膜温度における定温分子動力学計算を 0.76 ps 施す。但し、0 K の構造モデルに対しては、分子動力学計算を行わない。この手順に従って、40 Si 層 (4000 原子) の酸化を行う。酸化後の熱処理の効果を調べるために、1073 K で作成された構造モデルに対して、8000 K まで 2000 K ずつ温度を上昇させつつ分子動力学計算を行い (計 1.92 ps)、その後、8000 K で 5.2 ps の分子動力学計算を施す。

実験試料の作成

X 線回折実験で使用した試料は、ボロンを低濃度添加した Cz-Si(001) 基板の上に成長した 3 μm のエピタキシャル Si 層を、様々な温度において 100% 乾燥酸素雰囲気中で熱酸化することで用意された。48、43、53、34 nm の膜厚の SiO₂ 層が、850、950、1050、1150°C で、450、80、22、5 分の酸化によって得られた。成膜後の熱処理の効果を調べるため、950°C、33 分の酸化で得られた 28 nm の SiO₂ 層を持つ試料に、N₂ ガスフロー雰囲気中、850、950、1050、1150°C で、1 時間の熱処理を施した。X 線回折強度測定は、筑波の高エネルギー加速器研究機構、Photon Factory の BL-4C ラインで行われた。X 線測定に際には、Si(111) 結晶を使った 4 軸回折計を使用した。X 線の波長は、0.154 nm に設定された。

4.3 熱酸化中の結合ネットワークの変化と構造緩和

最終的に得られた構造

図 4.1 に、40 Si 層 (4000 原子) の酸化を完了した後に得られた $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造モデルを示す。また、表 4.1 に、得られた構造モデルの各種構造特性値がまとめてある。0、1073、2000 K のモデリングに対して、酸化完了時までに導入された O 原子の数 ($N_{\text{O}}^{\text{tot}}$) は、7633、7736、7807 となった (表 4.1)。本酸化シミュレーションにおいては、全ての Si-Si 結合に O 原子を挿入することが意図されるが、化学量論的個数の O 原子 (8000 個) が挿入されるとは限らない。それは、シミュレーションの途中において結合ネットワークの変化が起こり、その結果として未結合手が発生することがあるためである。シミュレーションの結果、0、1073、2000 K の SiO_2 構造モデルの組成 SiO_x は、それぞれ $x=1.91$ 、1.93、1.95 となった。

0 K で作成された構造モデルは、構造最適化計算のみによって作成されており、熱履歴を持たない。このモデルは、熱処理の効果を評価する際の基準としての役割を果たす。1073 K と 2000 K のモデリングに対して、分子動力学計算時間の最終的な積算値は、それぞれ 295.5 と 297.5 ps になった。この時間規模は大規模な原子レベルのシミュレーションとしては比較的長いですが、実際の酸化現象の時間規模 (数分から数時間) と比較すると非常に短い。 SiO_2 の蒸発温度 (>1450 K) 以上の、2000 K という高温における酸化シミュレーションを行った理由は、この限られた時間規模の中で成膜温度依存性を調査するためである。このような高温においては、結合の組替を伴う塑性的な構造変化が活性化される。

結合ネットワークのトポロジーの変化

酸化シミュレーション中の結合ネットワークのトポロジーの変化について述べる。トポロジーという観点においては、節点 (node、この場合 Si) と節点との連結関係のみが問題になり、節点間距離や、3 節点間角度は問題にしない。ここでは、Si 原子の結合ネットワークに注目する。2 配位の O 原子は 2 つの Si 原子を結ぶブリッジの役割しかしないので、Si 原子のネットワークのトポロジーを考える上では無視される。即ち、図 4.2a の模式図に示すように、初期の結晶 Si の中で結合していた 2 つの Si 原子が、そのまま直接結合しているか、挿入された橋渡しの O 原子を介して接続している場合、その Si-Si の接続はトポロジー上維持されている (preserved) と見なす (元の Si-Si 結合は、2 つの Si-O 結合に置き換わっているが)。逆に、これ以外の場合、Si-Si か Si-O の結合の切断 (bond breaking) が必ず起っている。結合の切断の際には、未結合手が発生する可能性

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

がある。結合の切断の際に発生した未結合手の大部分は、他の原子と新しい結合を作ることによって消滅するが、残りはネットワークの欠陥として取り残される。

結晶 Si の酸化中のトポロジーの変化を調べるにあたり、まず、酸化する予定の Si 結晶中 (図 4.2b 左図中赤枠で囲った部分) の結合している Si-Si ペアを全てリストアップする (その数を N_{SiSi} とする)。そして、O 原子を一個挿入する毎に、リストの Si-Si ペアの内、初めの接続が維持されていないものの数、即ち、初期の結晶 Si のネットワークと比較して切断された Si-Si の接続数 (N_b) を調べる¹⁴⁾。同時に、全構造中の未結合手の数 (N_d) も調べる¹⁴⁾。図 4.3a と図 4.3b には、それぞれ N_b と N_d の変化が、挿入 O 原子数 (N_O) の関数として表示されている。ここで、 N_b と N_d は N_{SiSi} で、 N_O は N_O^{tot} でそれぞれ規格化されている。今回の場合、 N_{SiSi} は、8050 である (Si 原子の数 $\times 2 +$ 表面のダイマー結合の数 $= 4000 \times 2 + 50$)。

図 4.3 より、 N_O にほぼ比例して、 N_b と N_d が増加することが分かる。図 4.3a にあるように、高温の酸化ほど N_b の増加レートが大きい。従って、高温で作成された構造モデルの方が、初期の結合ネットワークを保持する程度が小さく、より非晶質化していると言える。 N_b と対照的に、 N_d は、温度の上昇とともに増加レートが減少する (図 4.3b)。 N_b とともに未結合手が発生する機会自体は増加するから、図 4.3b は、分子動力学計算の温度が増加するほど未結合手を持つ原子が新しい結合相手を見つける確率が大きくなることを示している。

表 4.1 の R_b と R_d は、それぞれ、酸化完了時 ($N_O/N_O^{\text{tot}}=1$) における構造モデルの、 N_b/N_{SiSi} と N_d/N_{SiSi} の値である。 R_b は、初期の結晶 Si 内で結合していた Si-Si ペアの内、酸化後その接続が維持されていないペアの割合を示し、 R_d は SiO₂ 中の Si 原子の内、未結合手を持つものの割合を示す。成膜温度の上昇に伴って、 R_d は減少している。as-grown の熱酸化膜の界面準位密度と固定電荷密度は、成膜温度の上昇に伴って減少することが実験で示されている^{15, 16)}。

電氣的測定から見積もられた酸化膜中の電荷密度 (10^4 原子に 1 つ程度)¹⁷⁾ と比較して、得られた SiO₂ 構造モデルは多くの未結合手 (10^2 原子に 1 つ程度) を含む (殆どが 3 配位の Si であり、残りは 1 配位の O 原子である)。一般に 4 配位の Si 原子と 2 配位の O 原子からなる、大規模な Si-O 結合のネットワークを、未結合手を導入することなく組み上げることは大変難しい。様々な SiO₂ 系用の原子間ポテンシャルを使用して、通常の融解冷却法で作成された非晶質 SiO₂ 構造モデルは、今回の構造モデルと同様のパーセントオーダー (1~8 %) の未結合手を含む¹⁸⁾。得られた SiO₂ 構造モデルが多くの未結合手を持つ原因の一つとしては、数百ピコ秒程度の計算時間が、実際の酸化現象の時間規模と比べて非常に短いことが挙げられる。予備的な計算により、未結合手の数は分子動力学計算の時間を長くするほど減少することが分かっている。他の可能性としては、

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

構造上の結合欠陥が電氣的欠陥と一対一対応しない可能性¹¹⁾ や、as-grown でも酸化膜中に含まれる不純物が結合欠陥を電氣的に不活性化する可能性、等が挙げられる。しかし、今回の計算結果からこれらの可能性を議論することは出来ない。

膜厚・密度・結合角分布

図 4.1 から明らかなように、得られた SiO₂ 構造モデルの膜厚 (t_{ox}) は、成膜温度の上昇に伴って増大する。これは、SiO₂ の塑性的な変形が、体積膨張を伴うためである。一方、表 4.1 にあるように、SiO₂ の質量密度 (ρ_{ox}) は、成膜温度の上昇に伴って減少する ($N_{\text{O}}^{\text{tot}}$ の増加にかかわらず)。この傾向は、Taft の屈折率測定^{4,5)} の結果と一致している。また、1990 年の Taniguchi らのエリプソメータを使った研究⁹⁾ に加えて、2002 年の Banerjee らの X 線反射率法による研究¹⁹⁾ は、成膜後の熱処理により、熱成長 SiO₂ 膜が密度の減少とともに膨張することを明瞭に示している。熱処理による低密度化は、界面で発生した歪みが残留している熱成長 SiO₂ 膜に特有の性質である。これに対して、スパッタ堆積 SiO₂ 膜は、熱処理により高密度化する²⁰⁾。得られた SiO₂ 構造モデルの密度は、2.50~2.65 g/cm³ となり、実験の報告値 (2.20~2.41 g/cm³) と比較して幾分大きい。これらの実験値は、光学測定⁹⁾、核反応分析^{21,22)}、差分 X 線反射率法²³⁾ によって求められたものである。この主な原因には、数百ピコ秒程度の限られた計算時間が挙げられる。

図 4.4 は、得られた SiO₂ 構造モデルに含まれる O-Si-O と Si-O-Si の結合角の分布を示す。O-Si-O 角は、正四面体角の 109.47° に近い値を中心とした緩やかな分布をもつ (図 4.4a)。より高温で作成された SiO₂ 構造モデルの O-Si-O 角は、より狭い範囲に分布している。SiO₂ 構造中の内部応力は、SiO₄ 正四面体の形を歪ませ、O-Si-O 角分布を広げる。O-Si-O の結合角分布の標準偏差 (σ) は表 4.1 にある。その値は、8.85° ~11.14° の範囲になった。同じ原子間ポテンシャルを使用して、通常の融解冷却法で作成した非晶質 SiO₂ 構造モデルは、6.47° の標準偏差を持つ O-Si-O 角分布を示す。この値は、文献値¹⁸⁾ と良く一致している。これらの結果は、結晶 Si から作成された SiO₂ 構造モデルは、元々界面で発生した内部応力を一部残していることと、より低温で作成された SiO₂ 構造モデルはより大きい内部応力を持つことを示している。このことは、頂点を共有する SiO₄ 正四面体の間の角 (Si-O-Si 角) の分布からも見て取れる (図 4.4b)。表 4.1 にあるように、成膜温度が上昇するほど、Si-O-Si 角分布の平均値は増加し、平衡結合角の 144° に近づく。これと同時に、標準偏差は減少している。成膜温度による Si-O-Si 角の分布のこのような変化は、Si-O 結合の伸縮振動に対応する赤外吸収バンドのピーク位置とピークの半値幅の測定から推測されていた結果と矛盾しない⁸⁾。

4.4 熱酸化膜からの X 線回折ピークの位置と強度の熱履歴依存性

計算結果

0、1073、2000 K で作成した $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 構造モデルからの X 線回折強度分布を、運動学的回折理論に基づいて計算した。図 4.5 は、111 Bragg 反射から [001] 方向へ伸びる CTR(11 l ライン) に沿った回折強度分布を示す。第 3 章 3.3 節で議論した 1073 K の構造モデルの場合と同様に、0、2000 K の構造モデルに対しても、逆空間における 1,1,0.5 の位置の近傍に、CTR に沿ってラウエ関数型の強度分布を持つ回折ピークが現れる (図 4.5a)。但し、回折ピークの位置と強度は成膜温度に依存する。その回折ピークは、成膜温度が高いほど、より低 l 値側 (111 点から離れる側) に現れ、同時にその強度はより小さくなる。ピークの位置の l 値は、0.483 から 0.562 の範囲にある。熱処理の影響を調べるために、1073 K で作成した構造モデルを SiO_2 の融解を引き起こすのに十分な温度 (8000 K) まで徐々に加熱し、その温度で 5.2 ps 保持した。図 4.5b は、as-grown の段階、8000 K で 1 ps 保持した段階、8000 K で 5.2 ps 保持した段階の、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 構造モデルからの回折強度分布を示す。温度の上昇とともに、ピーク位置は低 l 値側へ移動し、最大 $l=0.455$ 程度になった。8000 K の熱処理は、ピーク強度を急速に減少させ、終にはそのピークを消失させた。

実験結果

図 4.6a は、異なる酸化温度で成長した SiO_2 に対して、実験で取得した X 線回折強度分布を示す。図 4.6b は、950°C で成膜され、その後異なる温度で 1 時間熱処理された SiO_2 に対する X 線回折強度分布を示す。図 4.6b は、シミュレーションの結果と良く一致した結果を示している。熱処理の時間を保って、熱処理の温度を上昇させた場合、熱酸化膜からの回折ピークの強度は単調に減少し、その位置は CTR に沿って低 l 値側へ移動する。この傾向は、シリカの粘性流動が顕在化する 950°C 以上の温度で顕著である。1150°C で熱処理した SiO_2 に対して測定された強度分布は、 $l=0.5$ 近傍に中心を持つ回折ピークを示す。しかし、その強度は比較的小さく、CTR 散乱の強度とほぼ同程度である。従って、CTR 散乱の寄与を差し引くと、そのピークの位置は $l \approx 0.45$ になり、950°C や 1050°C のピーク位置と殆ど変わらなくなる。

図 4.6a に示すように、酸化温度を変化させた場合の実験結果は、シミュレーションと大体一致した回折ピークの振る舞いを示す。酸化温度が上昇するほど、ピーク強度は小さくなる。ピーク位置も、酸化温度の上昇に伴って、低 l 値側へ移動する。しかし、850°C と 950°C の SiO_2 に対する回折ピークの位置関係は、例外となっている。ここで、

異なる酸化温度でほぼ同じ膜厚の SiO₂ 層を成長させるための酸化時間には大きな差があり、図 4.6a のデータを単純に比較することは出来ない点に注意する必要がある。今回の実験で観測された回折ピークの位置は、 l 値において 0.440 から 0.472 の範囲にある。

4.5 元の結晶 Si の残余秩序の消失過程

第 3 章 3.5 節で議論したように、得られた SiO₂ 構造モデルは全体として、極めて結晶性の悪い pseudo-cristobalite の結晶相と見なせる。pseudo-cristobalite は、結晶 Si の全ての Si-Si 結合の midpoint に酸素原子を挿入し、その格子を、結合の組替を許さず、表面法線方向に c 倍 (~ 2) に引き伸ばすことで得られる構造である。pseudo-cristobalite は、面内方向には基板と整合しているので、表面法線方向の膨張率 c がそのまま体積膨張率となる。ここで、SiO₂ の体積膨張率とは、生成された SiO₂ の体積の、消費された Si の体積に対する比である。Si(001) 基板上の熱成長 SiO₂ 膜からの回折ピークは、pseudo-cristobalite の (1,1,1/ c) 面からの Bragg 反射と本質的に同じである。この (1,1,1/ c) 面は、元の結晶 Si の (111) 面を [001] 方向へ c 倍に引き伸ばした面である。従って、その回折ピークの位置は、SiO₂ の体積膨張率 c と関係し、1,1,1/ c で与えられる。また、その回折ピークの強度は、基板 Si の Bragg 反射の強度と比べて非常に微弱である。これは、得られた SiO₂ 構造モデル中の各原子が、pseudo-cristobalite 中の対応する格子点から非常に大きく変位しているためである。その回折ピークの強度は、平均の格子位置からの原子変位の大きさに関係しており、変位の 2 乗平均の関数として指数関数的に減少する。

表面法線方向に c 倍の膨張を仮定した pseudo-cristobalite 格子を基準点として、得られた SiO₂ 構造モデル中の各原子の、対応する基準点からの変位ベクトルを考える。変位ベクトルの総和の表面法線方向の成分がゼロになるような、膨張率 c を求める。この値と、その際の変位ベクトルの根 2 乗平均 $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ が、表 4.1 にまとめてある。成膜温度の上昇とともに、 c と $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ の値は増大している。図 4.5 で見られた回折ピークの低 l 値側への移動は、SiO₂ の体積膨張率が成膜温度の上昇に伴って増大していることに対応している。ピーク強度の減少は、平均の格子位置からの原子変位の増大を反映している。

この理解に従うと、図 4.6a の実験結果は、850°C で成長した SiO₂ は 950°C の SiO₂ よりも高い程度の残余秩序を保持している一方で、850°C の SiO₂ の体積膨張率は 950°C の SiO₂ よりも大きいことを意味する。この原因の一つは、本実験で 850°C の SiO₂ を得るための酸化時間が、950°C の酸化時間よりも 5 倍程度大きいことにある。低温で長時間の熱処理により、熱成長 SiO₂ 膜の歪みが、結合の組替を伴わない弾性的な構造膨張によって緩和したことが推察される。熱成長 SiO₂ 膜の歪みの緩和過程における塑

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

性変形と体積膨張の関係は温度に依存するようである。しかし、この関係を明らかにするには、成膜時間や熱処理時間を変化させる、より詳細な研究が必要である。

計算結果と実験結果の両方において、熱成長 SiO₂ 膜からの回折ピークの強度は熱処理によって単調に減少することが示された。これに対して、もし、その回折ピークの起源が非晶質 SiO₂ が再結晶化した結果生じた秩序性にあるならば、その強度は熱処理によって増大すると考えられる。表 4.1 より、元の結晶 Si の残余秩序をより多く保持している SiO₂ 構造モデルは、より高い程度の歪みを残していることが分かる。pseudo-cristobalite は極めて歪んだ構造であり、それに近い構造の方が内部圧力が大きい。熱処理は、SiO₂ の構造を非晶質化させることで内部圧力を緩和する。従って、熱処理が、残余秩序を回復させるように作用することはない。低温で成長した SiO₂ 構造モデルは、結合ネットワークの変化が少なく、より高い程度の残余秩序を保持している。このため、低温で成長した SiO₂ 構造モデルからの回折ピーク強度は、高温のものよりも大きい。これは、実験結果とも一致している。これらの熱履歴依存性に関する結果は、熱酸化膜からの回折ピークの起源は元の結晶 Si の残余秩序であるという、第 3 章で得られた結論を支持している。

完全に緩和した SiO₂ の体積膨張率 c は 2.25 であり、これは 2.22 g/cm³ の質量密度と $l=0.46$ の回折ピーク位置に相当する。実験で測定された回折ピークの位置から見積もられた c の値は、2.21 から 2.27 の範囲になる。従って、得られた SiO₂ 構造モデルに対する c の値 (1.81-1.97) は、幾分実験値よりも小さい。このことは、構造モデルの密度が実験値よりも大きくなること、また、回折ピークの位置の l の値が実験値よりも大きくなること、にも現れている。従って、より現実的な SiO₂ を作成するには、より長時間の分子動力学計算を施す必要がある。しかし、計算結果は広範囲に渡る実験結果を本質的に良く説明しており、本シミュレーションによって熱成長 SiO₂ 膜の構造とその形成メカニズムをよく記述出来ることが分かる。

4.6 第四章のまとめ

熱成長 SiO₂ 膜の構造の熱履歴依存性を、SiO₂ の大規模なモデリングと X 線回折実験の両方によって調べた。熱成長 SiO₂ 膜からの X 線回折ピークの位置と強度が、成膜温度や熱処理によってどのように変化するかという点に、特に焦点を当てた。その回折ピークの強度は、成膜温度が上昇するほど小さくなる。熱処理はその回折ピークの強度を単調に減少させ、また、その位置を CTR に沿って低 l 値側へ移動させる。回折ピークのこれらの振る舞いについて、理論計算と実験の結果は良く一致した。成膜温度を変化させて作成した SiO₂/Si(001) 構造モデルを解析することにより、次の結論を得た。熱

4 章 熱成長 SiO_2 膜の熱履歴と残余秩序の相関

成長 SiO_2 膜は、全体として元の結晶 Si に由来する残余秩序を持つ。熱処理は、平均の格子位置からの原子変位を増大させる。その結果、 SiO_2 の構造は膨張するとともに、塑性的に変形し歪みを緩和する。熱成長 SiO_2 膜からの X 線回折ピークの強度の減少は、原子変位を増大を意味する。その回折ピークの位置の CTR に沿った移動は、 SiO_2 の表面法線方向の体積膨張に対応している。

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

表 4.1: SiO₂/Si(001) 界面構造モデルの各種構造特性値の比較

T _{MD} (K)	N _O ^{tot}	R _b	R _d	t _{ox} (Å)	ρ_{ox} (g/cm ³)	O-Si-O angle (deg.)		Si-O-Si angle (deg.)		<i>c</i>	$\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ (Å)
						avg.	σ	avg.	σ		
0 (no MD)	7633	0.224	0.051	99.9	2.65	109.41	11.14	141.83	11.36	1.81	1.437
1073	7736	0.278	0.040	104.2	2.56	109.38	9.94	142.72	10.95	1.92	1.593
2000	7807	0.327	0.038	107.0	2.50	109.38	8.85	143.15	10.83	1.97	2.257

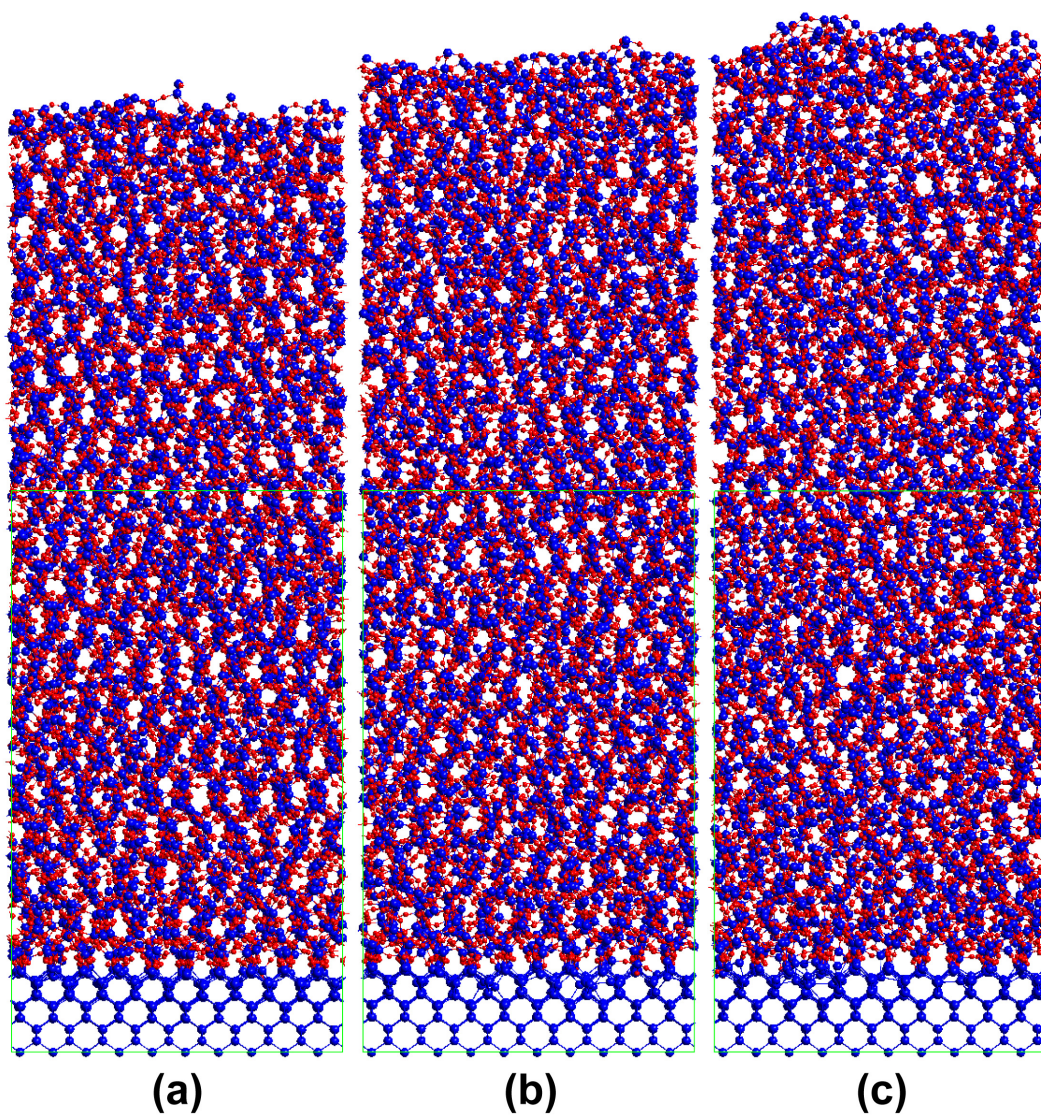


図 4.1: SiO₂/Si(001) 界面構造モデル; (a)0 K(no MD)、(b)1073 K、(c)2000 K

4 章 熱成長 SiO₂ 膜の熱履歴と残余秩序の相関

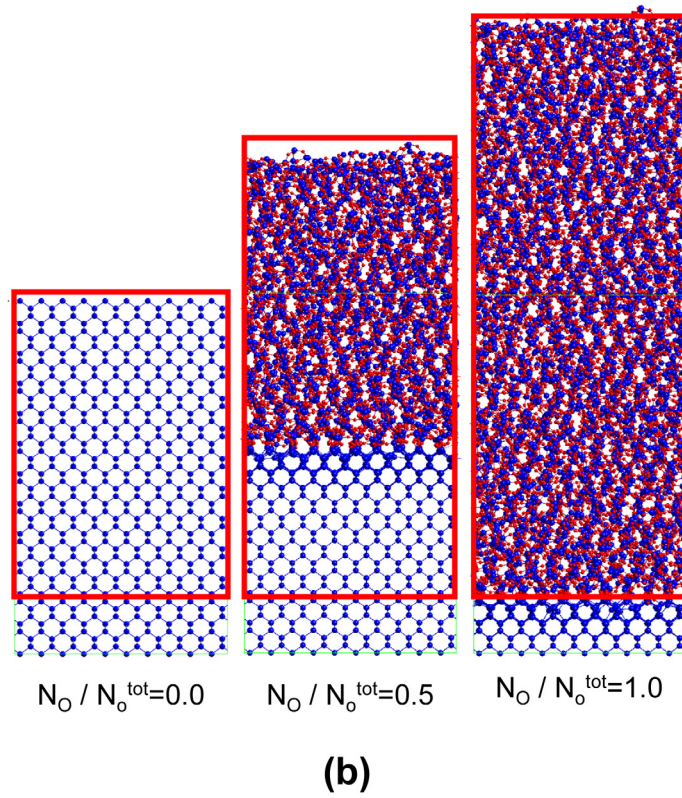
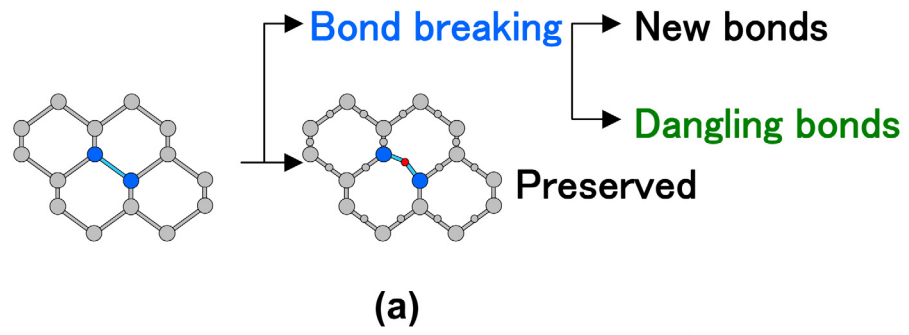


図 4.2: N_b と N_d の定義に関する説明図

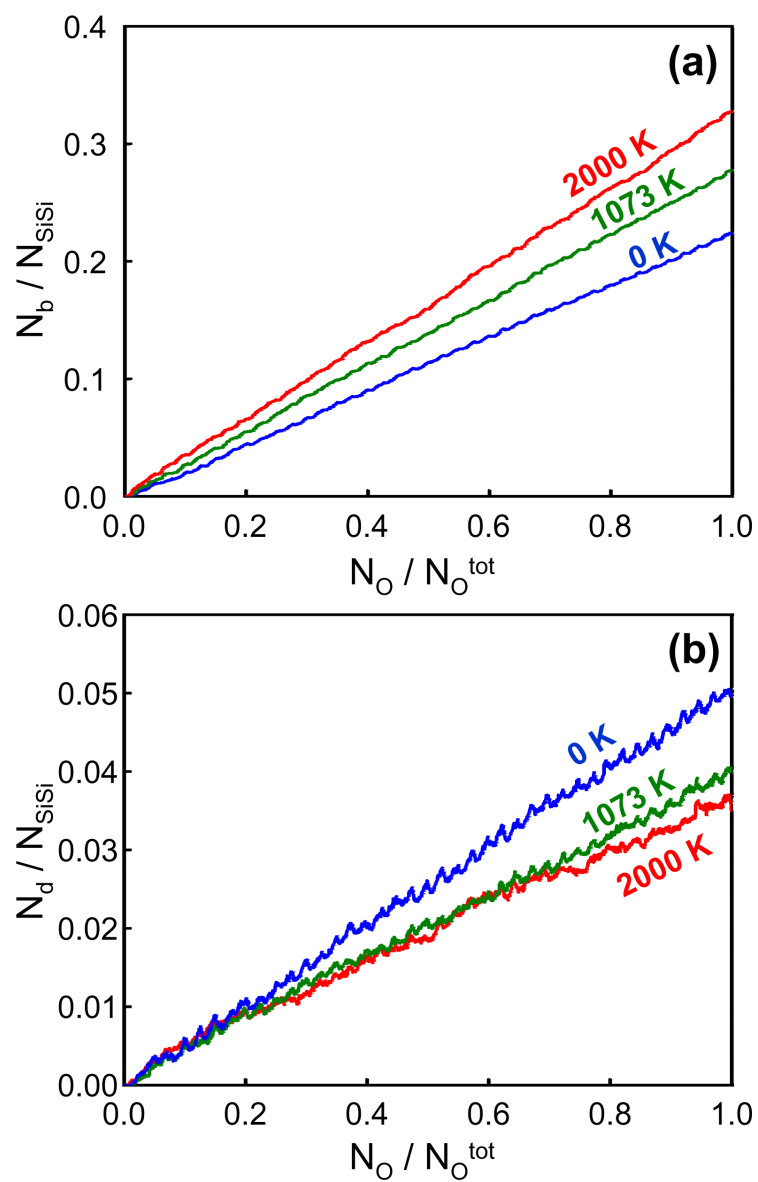


図 4.3: 酸化シミュレーション中の結合ネットワークの変化; (a) 初期の結晶 Si のネットワークと比較して切断された Si-Si の接続数 (N_{b}) と (b) 未結合手の数 (N_{d}) が、挿入 O 原子数 (N_{O}) の関数として表示されている。

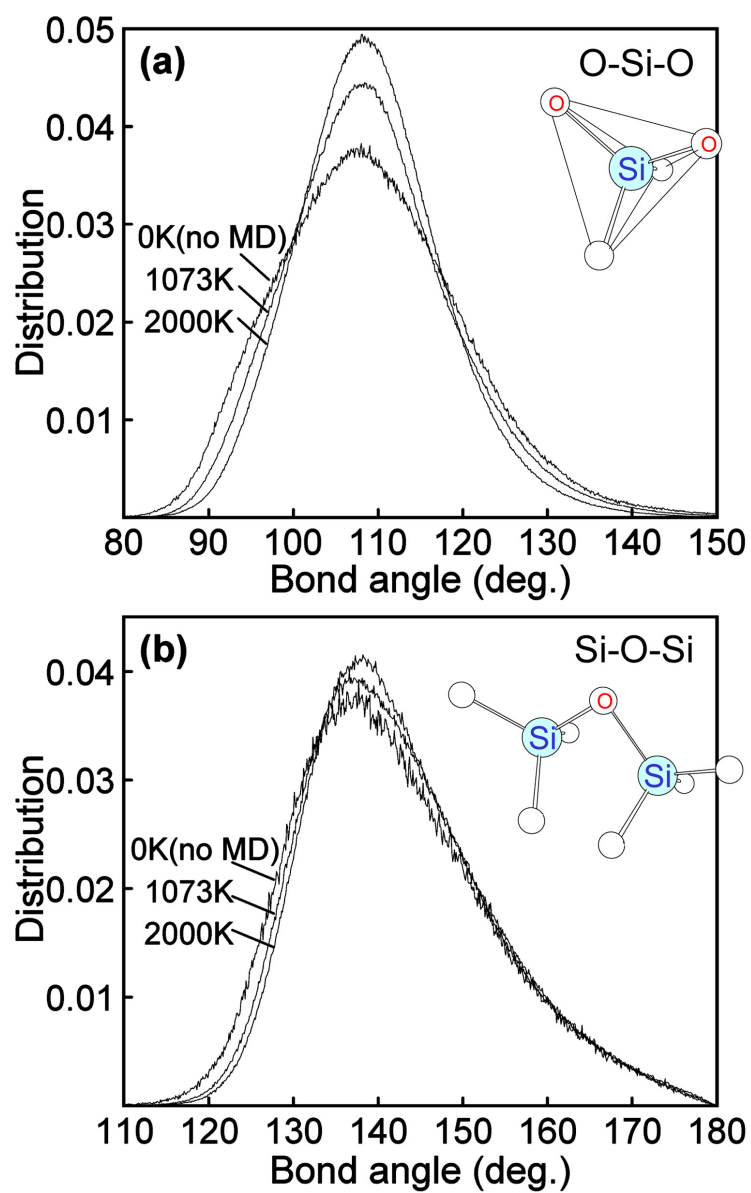


図 4.4: (a) 0、1073、2000 K で作成された SiO_2 構造モデル中の O-Si-O の結合角の分布。(b) 同じ構造モデル中の Si-O-Si の結合角の分布。

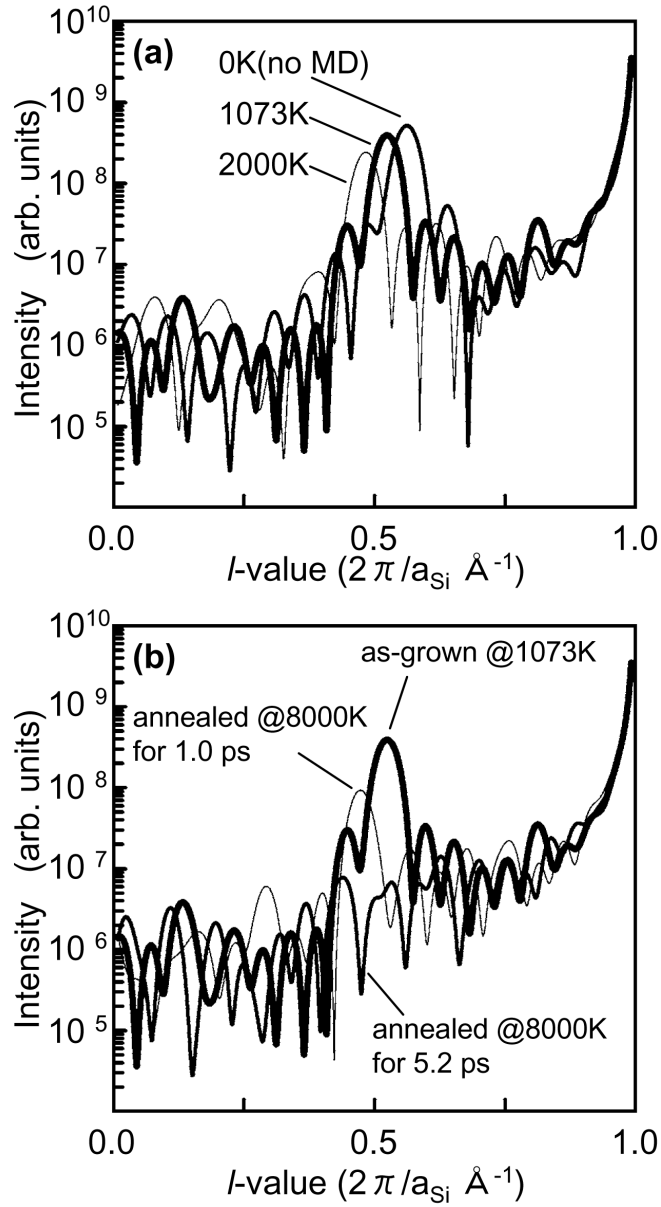


図 4.5: 得られた SiO₂/Si(001) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布; 強度は、逆空間で 110 点と 111 点を結ぶライン (11 l ライン) に沿って、ログスケールで表示されている。(a) 0、1073、2000 K で作成された SiO₂/Si(001) 構造モデルに対して。(b) 高温の熱処理を施す前と後の SiO₂/Si(001) 構造モデルに対して。

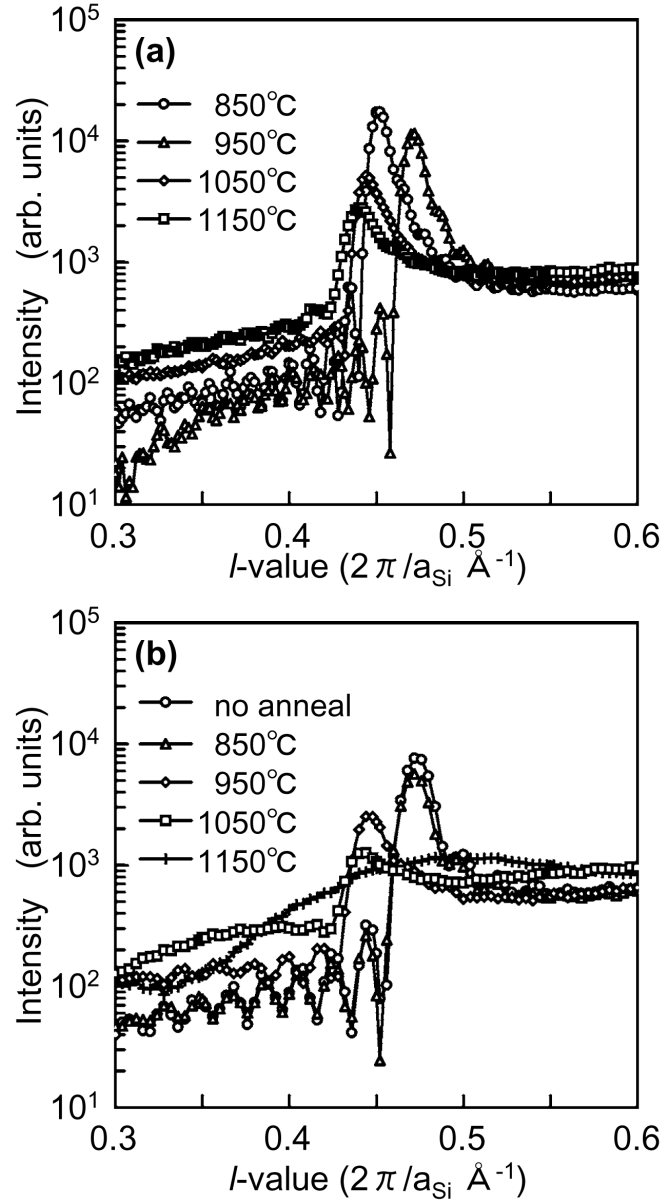


図 4.6: 実験で測定された 11 l の CTR に沿った X 線回折の積分強度;(a)850-1150°C で成膜された SiO₂ に対して。 (b)850-1150°C で 1 時間熱処理された SiO₂ に対して (元々 950°C で成膜)。縦軸と横軸は、図 4.5 と同じ。各プロットは、その測定位置で試料を回転させて取得した積分強度を示す。背景強度は除去してある。実線は、各プロットを直線で結んだものである。

参考文献

- [1] B. E. Deal, and A. S. Grove, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).
- [2] I. J. R. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, F. Gorriss, and W. H. Shulte, Phys. Rev. B **60**, 1492 (1999).
- [3] S. M. Sze, 「半導体デバイス」 訳 南日康夫, 川辺光央, 長谷川文夫, (産業図書, 1987) p.358.
- [4] E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. **125**, 968 (1978).
- [5] E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. **127**, 993 (1980).
- [6] K. Hübner, Phys. Status Solidi A **40**, 487 (1977).
- [7] E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. & Technol. B **6**, 574 (1988).
- [8] J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. & Technol. B **7**, 153 (1989).
- [9] K. Taniguchi, M. Tanaka, C. Hamaguchi, and K. Imai, J. Appl. Phys. **67**, 2195 (1990) .
- [10] F. Herman, and R. V. Kasowski, J. Vac. Sci. & Technol. **19**, 395 (1981).
- [11] M. Hane, Y. Miyamoto, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **41**, 12637 (1990).
- [12] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, Nature **396**, 58 (1998).
- [13] Y. Tu, and J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **84**, 4393 (2000).
- [14] Si-O の結合の有無を判断するカットオフ長として距離 2.0 \AA が使われた。また、Si-Si の結合に対しては、 2.7 \AA のカットオフ長が使われた。ここで示される N_b と N_d の値は、これらのカットオフ長の多少の変化には影響されない。得られた構造モデルの動径分布関数より、次のことが分かっている。Si-O ペアの第一近接の結合

距離は全て 1.8 \AA 以下であり、Si-O ペアの第二近接距離は全て 2.8 \AA 以上である。
また、Si-Si ペアの第一近接の結合距離は全て 2.6 \AA 以下であり、O で架橋された
Si 原子の間の距離は全て 2.8 \AA 以上である。

- [15] R. R. Razouk, and B. E. Deal, J. Electrochem. Soc. **126**, 1573 (1979).
- [16] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, and E. H. Snow, J. Electrochem. Soc. **114**, 266 (1967).
- [17] E. Arnold, J. Ladell, and G. Abowitz, Appl. Phys. Lett. **13**, 413 (1968).
- [18] B. P. Feuston, and S. H. Garofalini, J. Chem. Phys. **89**, 5818 (1988).
- [19] S. Banerjee, S. Chakraborty, and P. T. Lai, Appl. Phys. Lett. **80**, 3075 (2002).
- [20] W. K. Choi, C. K. Choo, K. K. Han, J. H. Chen, F. C. Loh, and K. L. Tan, J. Appl. Phys. **83**, 2308 (1998).
- [21] F. Rochet, S. Rigo, M. Froment, C. d'Anterrockes, C. Maillot, H. Roulet, and G. Dufour, Adv. Phys. **35**, 237 (1986).
- [22] H. Yamada, J. Appl. Phys. **82**, 4916 (1997).
- [23] N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Ohkubo, K. Takasaki, and S. Komiya, J. Vac. Sci. & Technol. A **14**, 971 (1996).

5 章

熱成長 SiO_2 膜の基板面方位依存性の 説明

本章では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造の大規模なモデリングを行う。その結果を前章で述べた $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造のモデリングの結果と比較し、熱酸化膜の基板面方位依存性を議論する。熱酸化膜の基板面方位依存性に関する従来の研究を概観した後、1996 年に Shimura らによって行われた $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造の高輝度 X 線分析の結果を説明する。まず、得られた $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造モデルが、その X 線回折実験の結果を良く再現できることを示す。 $\text{Si}(001)$ 上の SiO_2 モデルと同様に、 $\text{Si}(111)$ 上の SiO_2 モデルは元の結晶 Si の $\{111\}$ 面由来の残余秩序を保持している。但し、その残余秩序の方向と周期は基板面方位に依存して全く異なる。続いて、酸化の際界面で発生する圧縮応力の程度と、それが発生後に緩和する程度を調べる。元々界面で発生する圧縮応力は、 $\text{Si}(111)$ 基板を酸化した場合の方が大きい。しかし、発生後に起こる塑性変形と体積膨張の結果、バルクの SiO_2 の歪みは、 $\text{Si}(111)$ 基板の方が小さい。これは、実験事実と一致する。本シミュレーション技術は、歪みによって引き起こされる SiO_2 の塑性変形と体積膨張の程度を、正しく評価出来る。

5.1 SiO_2/Si 界面構造の基板面方位依存性に関する従来の研究と 本章の目的

単結晶物質が多結晶あるいは非晶質物質と決定的に異なる点の一つは、結晶方位異方性を示すことである。単結晶における異方性は、各結晶面の面内の原子配列とその面間隔の違いに起因する。結晶 Si の溶解・エッチ速度、結晶成長速度、劈開性、弾性等は、結晶方位に著しく依存する^{1,2)}。そして、結晶 Si 上に成長した SiO_2 膜も、Si の表面の面方位によって異なる性質を示すことが知られている。 SiO_2/Si 界面だけでなくバルク SiO_2 の構造も、基板面方位依存性を示す。このため、熱成長 SiO_2 膜の構造は、それが

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

形成された元の Si 格子の影響を受けると考えられている。

2001 年に、Dreiner と Westphal らは、角度分解光電子回折法により、SiO₂/Si 界面の各種サブオキシドの周囲の原子配置を調べた^{3,4)}。Si(111) 基板に対して、彼らは各種サブオキシドについて個別の回折パターンを観測し、各種サブオキシドがそれぞれ異なる環境に存在していることを示した。また、彼らは Si(001) 基板に対しては、Si(111) 基板の場合と完全に異なる回折パターンを得ている。

熱成長 SiO₂ 膜のバルクの構造に関しては、次のような関係が知られている。密度^{5,6)}と内部圧縮応力⁷⁾は、Si(111) 上の SiO₂ の方が Si(001) 上の SiO₂ よりも小さい。弗酸系溶液中のエッチ速度^{8,9)}は、Si(111) 上の SiO₂ の方が Si(001) 上の SiO₂ よりも大きい。界面準位密度^{8,10,11)}と固定電荷密度¹¹⁾は、SiO₂/Si(111) の方が SiO₂/Si(001) よりも多く、Si(111) 上の SiO₂ の方がゲート絶縁膜としての性能と信頼性において劣る^{8,9)}。Si_{2p} の XPS スペクトルにおける Si⁴⁺ の束縛エネルギー^{8,9,12)}は、Si(111) 上の SiO₂ の方が Si(001) 上の SiO₂ よりも小さい。

1996 年に、Shimura らは、Si(111) 上と Si(001) 上の SiO₂ の構造が明らかに異なることを、高輝度 X 線回折によって示している¹³⁻¹⁵⁾。彼らは、Si(111) 上と Si(001) 上の熱酸化膜に対して、共通して 111 Bragg 点から伸びる CTR 上に明瞭なスポット状の回折ピークを観測している。しかし、CTR の方向は切断された Si 格子の表面に垂直であるから、回折ピークの逆空間における位置は基板面方位に依存して全く異なる。このことは、Si(111) 上と Si(001) 上の SiO₂ には異なる秩序性が存在していることを示している。

上記の Dreiner らの角度分解光電子回折の結果や、Shimura らの高輝度 X 線回折の結果は、単に非晶質 SiO₂ が Si 基板に接続したモデルでは説明できず、バルク SiO₂ と SiO₂/Si 界面は基板面方位に依存して異なる構造を持つことを示唆している。しかし、熱成長 SiO₂ 膜の構造が基板面方位に依存して如何に異なるかということは、未だに明らかにされていない。本章では、Si(111) 基板の大規模な酸化シミュレーションを行い、その結果を第 4 章の Si(001) 基板の場合と比較する。この比較を通じて、熱成長 SiO₂ 膜の構造の基板面方位依存性を議論する。このような比較検討は、結晶 Si から SiO₂ 構造モデルを成長させる本シミュレーション技術によって初めて可能になった。まず、得られた SiO₂ 構造モデルからの X 線回折強度分布を計算し、Shimura らの高輝度 X 線回折の結果を説明できることを示す。そして、熱成長 SiO₂ 膜中の秩序性が、元の基板 Si の方位によって如何に異なるかを示す。酸化中の結合ネットワークの変化の程度とともに、バルク SiO₂ の密度や歪みを調べ、Si から SiO₂ への転換の際に発生する圧縮応力の程度とそれが発生後に緩和する程度を調べる。

5.2 大規模な SiO₂/Si(111) 界面構造モデルの作成

第 2 章 2.3 節で述べた SiO₂/Si(001) 界面構造モデルの作成手順と同様の手順で、SiO₂/Si(111) 界面構造モデルを作成する。0、1073、2000 K の 3 つの成膜温度で、3 つの構造モデルを作成する。

初期構造

最初に、初期構造として Si 単結晶モデルを用意する。これを図 5.1 に示す。この Si 結晶モデルは、上面が (111) 面で、[111] 方向に 6.27 nm の厚み (40 Si 原子層)、 $[\bar{1}10]$ と $[\bar{1}01]$ の方向に各 4.22 nm の長さ (1 原子層当たり、11×11 Si 原子) を持つ。Si(111) 基板は、非常に隣接した 2 つの (111) 原子層を単位層として、それが [111] 方向に積み重なった積層構造と見なすことが出来る (図 5.2a)。隣接した 2 つの (111) 原子層のことを、慣例により Si 二重層 (Si bilayer) と呼ぶ。Si 二重層の厚さは 0.78 Å であり、隣接する 2 つの Si 二重層の間隔は 2.35 Å である。図 5.1 の初期構造は、20 Si 二重層からなる。

Si-Si 結合間に O 原子を挿入した場合、Si(111) 基板内には、2 通りの O 原子層がある。一つは、Si 二重層内に位置し、Si 二重層内の Si-Si 結合に挿入された O 原子からなる。Si 二重層内の Si-Si 結合は、 $[11\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ の 3 つの方向を向いており、これらは [111] の表面法線方向から 70.5° 回転した方向である。もう一方の O 原子層は、2 つの Si 二重層の間に位置し、[111] 方向を向く Si-Si 結合に挿入された O 原子からなる。図 5.1 の構造については、内二重層 O 層 (Intra bilayer O monolayer) は 363 個の O 原子からなり、間二重層 O 層 (Inter bilayer O monolayer) は、121 個の O 原子からなる。二次元周期境界条件を、表面と平行な方向に設ける。このシミュレーションセルのサイズと最下層の Si 原子は、以後の計算中終始固定した。しかし、[111] 方向に境界条件を設けていないので、表面法線方向への構造の膨張に制限はない。

酸化の手順

SiO₂ 膜部分は、この結晶 Si 基板の Si-Si 結合の間に、O 原子を一個ずつ挿入していくことで作成する。平面型 TEM¹⁶⁾、XPS¹⁷⁾、光電子回折法¹⁸⁾、走査型反射電子顕微鏡¹⁹⁾ による実験結果が、Si(111) 基板の酸化は layer-by-layer で進行することを示している。角度分解 XPS 法は、Si(111) 基板の酸化は 1ML 程度のサブオキサイドからなる一原子層レベルで急峻な界面を形成することを示している^{4,20)}。O 原子の挿入手順は、これらの実験事実に基づいて決められた。即ち、酸素の挿入は、表面第一層から始まり、次の

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

層の酸化は、その上部の層が全て酸化されるまで抑制される。従って、Si(111) 基板の場合、内二重層酸化と間二重層酸化が交互に起こる (図 5.2b)。次に酸化される Si-Si 結合は、各段階における界面より上部に存在する全ての Si-Si 結合の中からランダムに選ばれる。酸素を 1 つ挿入する毎に、構造最適化計算を行う。酸素を 20 個挿入する度に、設定した成膜温度における定温分子動力学計算を 0.76 ps 施す。但し、0 K の構造モデルに対しては、分子動力学計算を行わない。この手順に従って、32 Si 層の酸化を行う。

最終的に得られた構造

図 5.3 に、32 Si 層 (3872 原子) の酸化を完了した後に得られた SiO₂/Si(111) 界面構造モデルを示す ($[\bar{1}10]$ への投影図)。また、表 5.1 に、得られた構造モデルの各種構造特性値がまとめてある。酸化膜の厚さ (t_{ox}) は、ほぼ 10 nm である。0、1073、2000 K のモデリングに対して、酸化完了時までに導入された O 原子の数 ($N_{\text{O}}^{\text{tot}}$) は、それぞれ、7319、7408、7477 となった (表 5.1)。この結果、SiO₂ 構造モデルの組成 SiO_{*x*} は、0、1073、2000 K の順に、 $x=1.89$ 、1.91、1.93 となった。1073 K と 2000 K のモデリングに対して、分子動力学計算時間の最終的な積算値は、それぞれ 282.2 と 285.2 ps になった。

5.3 Si(111) 基板上の熱成長 SiO₂ 膜からの X 線回折ピーク

本節では、まず、1996 年に Shimura らが行った熱成長 SiO₂/Si(111) 界面構造の X 線回折分析の結果¹³⁻¹⁵⁾を説明し、その後、得られた SiO₂/Si(111) 界面構造モデルの X 線回折分析の結果を示す。

実験結果

実験では、表面が (111) 面から $[11\bar{2}]$ 方向へ 4° 傾いている Si 基板が使われた。この基板を熱酸化した試料からの X 線回折強度分布が測定され、111 点から伸びる CTR 散乱の低角度側 (原点に近い側) の 0.44, 0.44, 0.52 の位置に回折ピーク (extra peak) が観測された。その逆空間上の位置を模式的に図 5.4a に示す。また、111 Bragg 点の周りの回折強度パターンを図 5.4b に示す。基板の傾斜と一致して、CTR 散乱も $[111]$ 方向から $[11\bar{2}]$ 方向へ 4° 傾いた方向へ伸びている。extra peak は、傾斜した CTR 散乱上に正確に位置している。図 5.5a に、111 点から伸びる CTR に沿った、extra peak 周辺の散乱強度分布を示す。横軸は、Si 逆空間における、CTR に沿った 111 点から距離 (q^*) である。 $q^* = -0.93$ の位置近傍に extra peak がある。(001) 基板の場合と同様に、extra

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

peak は膜厚の逆数に対応した振動強度分布を持つ。この試料に関しては、 $11\bar{1}$ 点から伸びる CTR 散乱の低角度側の $0.74, 0.74, -1.22$ の位置にも extra peak が観測されている (図 5.4a,c)。図 5.5b に、 $11\bar{1}$ 点から伸びる CTR に沿った、extra peak 周辺の散乱強度分布を示す。横軸は、CTR に沿った $11\bar{1}$ 点から距離 (q^*) である。 $q^* = -0.43$ の位置近傍に extra peak がある。同様に、膜厚の逆数に対応した振動強度分布を持つことが分かる。

(111) 面丁度の基板 (just 基板) に対しても、extra peak の観測が行われた。その結果を、図 5.6 に示す。 111 点から伸びる CTR 上 (111 点と 000 点を結ぶ直線上) に extra peak の存在が確認された。但し、SiO₂/4°off-Si(111) の場合と異なり、extra peak はブロードな散乱として観測された。

熱酸化膜中の秩序相が、基板と無関係に存在しているならば extra peak の位置は Si 基板表面の僅かな傾きとは関係ないはずである。しかし、extra peak は基板の傾きを忠実に反映して、常に CTR 上に観測される。このことは、熱成長 SiO₂ 膜中にある秩序性は基板とエピタキシャルな関係を保ち、基板の構造を反映していることを示している。SiO₂/just-Si(111) の場合に extra peak がブロードになる理由として、Shimura らは次のような説明を与えている。SiO₂/Si 界面にはラフネスが存在する。傾斜基板では、平均のステップの向きは基板の傾斜方向であり、平均のテラス幅は傾斜角で決まる。これに対して、just 基板では、ステップの向き、テラスの大きさ等に平均的な規則性は存在しない。このとき、それぞれのテラス上の秩序相が基板とエピタキシャルな関係を保っていれば、隣接するテラスからの散乱 X 線は、 $0.5, 0.5, 0.5$ 近傍で約半波長ずれることになり互いに弱め合う。また、不規則に並んだステップ構造により秩序相もモザイク的になり、それからの散乱は広がりを持つ。

計算結果

図 5.7 に、1073 K で作成された SiO₂/Si(111) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布を示す。同図に、Si(111) 構造モデルと 10 nm pseudo-cristobalite/Si(111) 構造モデルからの強度分布も併せて示す。図 5.7a に、 111 Bragg 点周辺の逆空間の模式図を示す。図 5.7b は、 111 点から $[111]$ 方向へ伸びる CTR に沿った強度分布を示す (l, l, l ラインの 000 点と 222 点の間の範囲)。図 5.7c は、 $11\bar{1}$ 点から $[111]$ 方向へ伸びる CTR に沿った強度分布を示す ($l+2/3, l+2/3, l-4/3$ ラインの $00\bar{2}$ 点と 220 点の間の範囲)。強度分布は、ログスケールで、Si 逆空間における距離 (q^*) の関数として表示されている。図 5.7b については、 $q^* = 0$ は 111 点に対応する。図 5.7c については、 $q^* = 0$ は $11\bar{1}$ 点に対応する。

図 5.7b において、 $q^*=0$ (111 点) と $q^*=-1.73$ (000 点) の位置に基板 Si からの強い

Bragg 反射がある。そして、得られた SiO₂/Si(111) 界面構造モデルに対しては、図中矢印で指し示すように、111 点から距離 $q^*=-0.90$ の位置に回折ピークが存在する。この位置は、Si 逆空間の座標で 0.48,0.48,0.48 に相当する。図 5.7c に関しては、 $q^*=0$ (11 $\bar{1}$ 点) と $q^*=+1.73$ (220 点) の位置に基板 Si からの強い Bragg 反射がある。そして、得られた SiO₂/Si(111) 界面構造モデルに対しては、図中矢印で指し示すように、111 点から距離 $q^*=-0.31$ の位置、逆空間で 0.82,0.82,-1.18 の位置に別の回折ピークが存在する。これと同様な回折ピークは、11 $\bar{1}$ 、1 $\bar{1}$ 1、 $\bar{1}$ 11 点から伸びる CTR 上の、0.82,0.82,-1.18 と等価な位置全てに存在する。0.48,0.48,0.48 と 0.82,0.82,-1.18 の回折ピークの強度プロファイルは、CTR に沿ってラウエ関数型の振動強度分布を示す。その振動の周期 (λ) は、両者にほぼ共通であり、0.054 程度である。この値は、酸化膜の厚さ (t_{ox}) と $\lambda = a_{\text{Si}}/t_{\text{ox}}$ ($\sim 5.43/100$) の関係にある。ここで、 a_{Si} は結晶 Si の格子定数である。この計算結果は、ラウエ関数型の振動強度分布をもつ回折ピークが、111 と 11 $\bar{1}$ から伸びる CTR 上の低角度側に、それぞれ現れるという実験結果と一致している。また、回折ピークが現れた位置の 111、11 $\bar{1}$ 点からの距離も、実験結果と概ね一致している。

5.4 Si(111) 基板上的熱成長 SiO₂ 膜に残る残余秩序

SiO₂/Si(001) 構造モデルに関して第 3 章で得られた結論は、得られた SiO₂ 構造モデルは全体として極めて結晶性の悪い pseudo-cristobalite の結晶相であり、pseudo-cristobalite 中にある元の結晶 Si の {111} 原子面に由来する秩序のみが残存しているというものであった。同様の理解は、SiO₂/Si(111) 構造の場合にも成り立つ。Si(111) 基板上的 pseudo-cristobalite とは、Si(001) の場合と同様に、結晶 Si の全ての Si-Si 結合の midpoint に酸素原子を挿入し、その格子を表面法線方向に c 倍 (~ 2) に引き伸ばすことで得られる構造である (図 5.8a)。従って、 β -cristobalite と同じ結合ネットワークのトポロジーを持つ点、下地の Si 格子とエピタキシャルな関係で整合している点は、Si(001) 基板の場合と同じである。しかし、元の結晶 Si 格子を引き伸ばす方向が、[001] 方向ではなく [111] 方向になるため、その構造自体は根本的に異なっている。

表面法線方向に c 倍の膨張を仮定した pseudo-cristobalite 格子を基準点として、得られた SiO₂ 構造モデル中の各原子の、対応する基準点からの変位ベクトルを考える。得られた SiO₂/Si(111) 構造モデルに対しては、その変位ベクトルの総和がほぼゼロベクトルになるような、 c の値を見つけることができる。即ち、変位ベクトルの総和の表面法線方向の成分がゼロになる膨張率 c を求めると、変位ベクトルの総和の基板面内方向の成分もほぼゼロになる。この c の値と、その際の変位ベクトルの根 2 乗平均 $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ の値は、表 5.1 にまとめてある。

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

Si(111) 基板上の pseudo-cristobalite は、元の結晶 Si 格子を [111] 方向に引き伸ばすことで得られるから、その逆格子は結晶 Si の逆格子を [111] 方向に縮小したものになる。図 5.7b に示すように、 $c=2$ を仮定した 10 nm pseudo-cristobalite/Si(111) モデルに対しては、111 点からの CTR 上、距離 $q^*=-0.87$ の位置にラウエ関数型の回折ピークが存在する。この位置は、座標 0.5,0.5,0.5 に相当する。このピークは、pseudo-cristobalite 内の $(1/c, 1/c, 1/c)$ 平行平面 (図 5.8b) からの Bragg 反射である。この平行平面は、元の結晶 Si 内の (111) 原子面を [111] 方向へ 2 倍 ($c=2$) に引き伸ばすことによって派生したものである。図 5.7c に関しては、10 nm pseudo-cristobalite/Si(111) モデルに対して、 $11\bar{1}$ 点からの CTR 上、距離 $q^*=-0.29$ の位置にラウエ関数型の回折ピークが存在する。この位置は、座標 0.83,0.83,-1.17 に相当する。このピークは、pseudo-cristobalite 内の $(\frac{1}{3c}+\frac{2}{3}, \frac{1}{3c}+\frac{2}{3}, \frac{1}{3c}-\frac{4}{3})$ 平行平面 (図 5.8c) からの Bragg 反射である。この平行平面は、元の結晶 Si 内の $(11\bar{1})$ 原子面を [111] 方向へ 2 倍 ($c=2$) に引き伸ばすことによって派生したものである。ここで、図 5.9a に示すように、(111) 原子面は Si(111) 基板表面に平行である。一方、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 原子面は、Si(111) 基板表面と 70.5° の角度を成す。 111 逆格子ベクトルと、 $11\bar{1}$ 逆格子ベクトルは長さは同じであるが、その [111] 方向成分は異なる。この点が原因となって、111 点と $1/c, 1/c, 1/c$ 点との距離と、 $11\bar{1}$ 点と $\frac{1}{3c}+\frac{2}{3}, \frac{1}{3c}+\frac{2}{3}, \frac{1}{3c}-\frac{4}{3}$ 点との距離は異なる。

得られた SiO₂/Si(111) 構造モデルに対して 0.48,0.48,0.48 と 0.82,0.82,-1.18 の位置に現れた回折ピークは、対応する pseudo-cristobalite に対して 0.5,0.5,0.5 と 0.83,0.83,-1.17 の位置に現れた Bragg 反射と本質的に同じであり、その SiO₂ 構造モデル中に元の結晶 Si の {111} 原子面に由来する秩序性が残っていることを意味している。但し (111) 面由来の秩序性と $(11\bar{1})$ 面由来の秩序性は、その方向と周期において異なる。

10 nm pseudo-cristobalite/Si(111) モデルに対しては、他の高次の Bragg 反射も現れる。例えば、図 5.7b 中の $q^*=0.87(1.5, 1.5, 1.5)$ の位置と、図 5.7c 中の $q^*=0.58(1.33, 1.33, -0.67)$, $1.44(1.83, 1.83, -0.17)$ の 2 つの位置に、ラウエ関数型の回折ピークがある。これらは、それぞれ、元の結晶 Si の (113)、(220)、(331) 原子面に由来する pseudo-cristobalite 内の秩序性を示している。得られた SiO₂ 構造モデルの全体に渡る平均の格子点は pseudo-cristobalite をとるが、個々の原子はその格子点から大きく変位している。原子変位があると回折ピークの強度は、Debye-Waller 因子 ($\exp\{-\frac{2\pi^2}{3} \frac{\langle \delta^2 \rangle}{d_G^2}\}$) に従って、急速に減少する。より高次の回折ピークは、より小さい面間隔の平行平面からの反射である ($d_G=2\pi/|\mathbf{G}|$)。従って、同じ原子変位であっても、より高次の回折ピークの方が、強度の減少の程度が大きい。大きな原子変位により、得られた構造モデルに対しては、pseudo-cristobalite の高次の Bragg 反射が消失している。このことは、得られた構造モデルが元の結晶 Si の {111} 面以外の高指数面に由来する秩序性を残していないことを示して

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

いる。また、Si(111) 上の SiO₂ 構造モデルも、Si(001) 上のものと同様に、二体相関関数、結合角分布、リング統計による構造評価では、非晶質 SiO₂ の CNT モデルと非常に似た構造特性を示すことを確認している。

図 5.10 において、成膜温度を変化させて作成した構造モデルからの回折強度分布を比較する。いずれの成膜温度の構造モデルに対しても、111 から伸びる CTR 上の $q^*=-0.87$ の位置近傍、 $11\bar{1}$ から伸びる CTR 上の $q^*=-0.29$ の位置近傍に、ラウエ関数型の回折ピークが存在する。表 5.1 にあるように、成膜温度の上昇とともに、 c と $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ の値は増大している。第 4 章で議論したように、回折ピークの強度の減少は、原子変位の増大を反映している。また、回折ピークの位置の CTR に沿った移動は、SiO₂ の表面法線方向の体積膨張を意味している。

以上の議論により、111 から伸びる CTR 上に現れるラウエ関数型の回折ピークの起源は、元の結晶 Si の (111) 面由来の残余秩序であり、 $11\bar{1}$ から伸びる CTR 上に現れるラウエ関数型の回折ピーク起源は、元の結晶 Si の ($11\bar{1}$) 面由来の残余秩序であると考えられる。傾斜基板の場合、熱酸化膜はその傾斜方向に Si 格子を引き伸ばした pseudo-cristobalite を平均の格子点とする構造となることが考えられる。元の結晶 Si 格子を [111] 方向から傾斜した方向に引き伸ばすと、対応する逆格子はその傾斜した方向に縮小される。従って、(111) 面に由来する残余秩序に対応する回折ピークは、必ず 111 点から伸びる CTR 上に現れる。傾斜した基板の酸化シミュレーションを実際に行うことは、今後の課題である。

2001 年に Dreiner と Westphal らが行った角度分解光電子回折法による SiO₂/Si(111) 界面の分析の結果^{3,4)} は、本節の結論と整合性が高い。彼らは、SiO₂/Si(111) 界面のサブオキサイドから放出された光電子の、周囲の原子配置による回折パターンを調べた。その結果、4 種のサブオキサイド (Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺) に対して各々固有の、方位角に対して 3 回もしくは 6 回の対称性をもつ光電子回折パターンを得た。このことは、各サブオキサイドが、それぞれ異なるある規定された環境に存在していることを示している。彼らは、実験結果を、1997 年に Luh らによって提案されていた SiO₂/Si(111) 界面の statistical cross-linking モデル²⁰⁾ に基づいて計算した光電子回折パターンと比較し、次の 2 つの結論を得た。(1)Luh らの急峻な界面モデルがサブオキサイドの周辺原子配置を良く説明する。(2) 界面近傍には SiO₂ の結合長を持ちながら、水平方向には結晶 Si の格子と一致する長さをもつ、水平方向に圧縮された秩序ある構造の酸化物が存在する。興味深いことに、彼らが示した圧縮された酸化物の構造は、pseudo-cristobalite 構造に非常に似ている。一方、Si⁴⁺ (バルク SiO₂) に対しても、方位角に対して 3 回の対称性をもつ明瞭な回折パターンが得られており、このことは少なくとも Si⁴⁺ の一部は、秩序ある周辺環境に位置していることを示している。本節で議論した熱酸化膜からの X

線回折の特性は、その pseudo-cristobalite に似た構造が、界面近傍に限定されるものではなく、局所的な原子変位を増大させながら、酸化膜全体に広がっていることを示している。

5.5 Si(111) 基板と Si(001) 基板の酸化シミュレーションの比較

熱成長酸化膜は、界面において即座に非晶質化されるのではなく、元の基板の構造を反映した秩序性を残していることが結論された。この残余秩序は、熱酸化膜が基板面方位依存性を示すことの根本的な理由であると考えられる。本節では、Si(111) 基板と Si(001) 基板の酸化シミュレーションを比較し、バルク SiO₂ の構造の基板面方位依存性を調べる。

結合ネットワークのトポロジーの変化

図 5.11 に、酸化シミュレーション中の結合ネットワークの変化を示す。ここでは、初期の結晶 Si 中で結合していた Si-Si ペアの内その接続関係が維持されていないものの数 (N_b) と、未結合手の数 (N_d) の変化を、挿入した O 原子の数 (N_o) の関数として示す。 N_b や N_d の定義は、第 4 章 4.3 節で説明した通りである。図 5.11 には、1073 K における Si(111) 基板と Si(001) 基板の酸化シミュレーションの結果が比較されている。Si(111) 基板の場合、 N_{SiSi} は 7744 である。図 5.11a、b の挿入図は、Si(111) 基板に対するグラフの拡大図であり、記号 “a” と “e” で印付けられた破線間の領域は、それぞれ、内二重層酸化領域と間二重層酸化領域を示す。

図 5.11a の挿入図にあるように、Si(111) 基板に対する N_b は内二重層の Si-Si 結合が 1/3 程度 O 原子で満たされた後急激に増加する。一方、それは間二重層酸化中においては殆ど変化しない。内二重層の Si-Si 結合の数は間二重層の Si-Si 結合の数の 3 倍である。また、その方向は、酸化物の膨張が禁止されている水平方向に近い。このため、内二重層の酸化は、間二重層の酸化や、Si(001) 基板の酸化よりも非常に大きいストレスを発生させる。この大きいストレスが、内二重層酸化中における N_b の急激な増加を引き起こすのである。

表 5.1 の R_b と R_d は、それぞれ、酸化完了時 ($N_o/N_o^{tot}=1$) における構造モデルの、 N_b/N_{SiSi} と N_d/N_{SiSi} の値である。Si(001) 上の SiO₂ 構造モデルについての対応するデータは、第 4 章表 4.1 にある。成膜温度の上昇に伴って、塑性変形が促進されるため、 R_b は増加している。Si(001) の場合と比較すると、 R_b は、Si(111) 基板上の SiO₂ 構造モデルの方が大きい。この原因は、内二重層酸化の際に発生する大きいストレスにある。ま

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

たこれと関連して、平均の格子位置である pseudo-cristobalite 格子からの各原子の平均変位 ($\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$) も Si(111) 基板上の SiO₂ 構造モデルの方が大きくなっている。従って、Si(111) 基板上の SiO₂ 構造モデルの方が、残余秩序の程度が小さく、より非晶質化している。

R_b と対照的に、成膜温度の上昇に伴って、R_d は減少している。従って、R_b に対する R_d の割合は、分子動力学計算の温度に依存し減少する。R_b が大きいことが原因となって、Si(111) 上の SiO₂ は、Si(001) 上の SiO₂ よりも多くの R_d を含む。電氣的測定より、as-grown の熱酸化膜の界面準位密度と固定電荷密度は、SiO₂/Si(111) の方が SiO₂/Si(001) よりも多いことが知られている^{8,10,11)}。

膜厚・密度・結合角分布

Si(001) 基板の場合と同様に、図 5.3 より Si(111) 基板上の SiO₂ 構造モデルも、成膜温度の上昇に伴って、表面法線方向に膨張することが分かる。表 5.1 にあるように、成膜温度の上昇に伴って、SiO₂ の膜厚 (t_{ox}) は増大し、その質量密度 (ρ_{ox}) は減少する。第 4 章表 4.1 との比較より、3 つ全ての成膜温度において、Si(111) 上の SiO₂ の方が、Si(001) 上の SiO₂ よりも密度が小さくなることが分かる。またこれと関連して、得られた SiO₂ 構造モデルが平均構造としてとる pseudo-cristobalite の体積膨張率 (c) も、Si(111) 上の SiO₂ の方が、Si(001) 上の SiO₂ よりも大きい。Taft らは、屈折率の測定から、700°C から約 1100°C の成膜温度の範囲において、Si(111) 上の SiO₂ の密度は、Si(001) 上の SiO₂ のものよりも小さいことを示している^{5,6)}。また、この関係は、Si(111) 上の SiO₂ のエッチ速度の方が、Si(001) 上の SiO₂ のものよりも大きいという実験結果^{8,9)} から示唆されている。一般に、SiO₂ の密度に比例してエッチ速度が小さくなることが知られている²¹⁻²³⁾。酸化種の拡散定数は熱酸化膜の密度に強く依存することが知られている^{24,25)}。Si(001) 上の SiO₂ の方が密度が小さいという点は、Si(111) 基板の酸化速度が Si(001) 基板の酸化速度よりも大きいという実験結果^{8,26)} の原因の一つになる。

図 5.12 は、1073 K で作成された Si(111) 上と Si(001) 上の SiO₂ 構造モデル中の O-Si-O と Si-O-Si の結合角の分布を示す。分布の平均値 (avg.) と標準偏差 (σ) は、表 5.1 と第 4 章表 4.1 にまとめてある。両モデルとも、正四面体角の 109.47° に近い値を中心とした緩やかな O-Si-O 角の分布をもつが、分布の標準偏差 (σ) は Si(111) 上の SiO₂ の方が Si(001) 上の SiO₂ よりも小さい。SiO₂ 構造中の圧縮応力は、その基本構成要素である SiO₄ 正四面体の形を歪ませ、O-Si-O 角分布を広げる。従って、図 5.12a は、Si(111) 上の SiO₂ の方が圧縮応力が小さいことを意味する。また、SiO₂ 構造中の圧縮応力は、SiO₂ の構造を高密度化し、SiO₄ 正四面体間の Si-O-Si の結合角を狭める。図 5.12b よ

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

り、Si(001) 上の SiO₂ の方が、より狭角に歪んだ Si-O-Si 角を数多く含み、角度分布の平均値は小さく、分布の広がりは大きくなっていることが分かる。表 5.1 と第 4 章表 4.1 から、SiO₂ の圧縮応力は成膜温度の上昇に伴って緩和される傾向にあることが分かる。Kobeda と Irene は、700°C から 1100°C の成膜温度で成長させた熱酸化膜の内部圧縮応力を測定し、その範囲において内部圧縮応力は、Si(111) 上の SiO₂ の方が Si(001) 上の SiO₂ よりも小さいことを報告している⁷⁾。

Si(111) 基板の内二重層の Si-Si 結合の数密度と方向により、Si(111) 上の pseudo-cristobalite の方が、Si(001) 上の pseudo-cristobalite よりも歪みが大きいことは明らかである。従って、体積膨張率が等しく、結合の組替も起こらないならば、Si(111) 上に成長した SiO₂ の構造は、Si(001) 上のものよりも歪みが大きいはずである。これに対して、シミュレーションの結果生じた Si(111) 上の SiO₂ は、Si(001) 上のものよりも緩和している。このことは、実験事実と一致する。本シミュレーション技術は、歪みによって引き起こされる SiO₂ の塑性変形と体積膨張の程度を、正しく評価していると言える。

5.6 第五章のまとめ

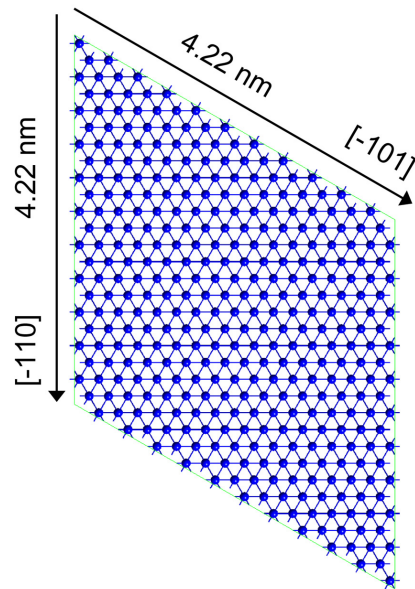
0、1073、2000 K の成膜温度において SiO₂/Si(111) 界面構造の大規模なモデリングを行った。SiO₂/Si(001) 界面構造のモデリングの結果と比較することによって、熱酸化膜の基板面方位依存性を議論した。

得られた SiO₂/Si(111) 界面構造モデルに対して X 線回折強度分布を計算した。111 点と 11 $\bar{1}$ 点から [111] 方向へ伸びる CTR 上に、それぞれ、ラウエ関数型のプロファイルを持つ回折ピークが現れた。その位置と強度プロファイルは、実験結果と本質的に一致する。これらの回折ピークは、SiO₂ 中に元の結晶 Si の (111) 面と (11 $\bar{1}$) 面に由来する残余秩序が存在していることを示している。回折強度分布の分析により、元の結晶 Si の他の高次の指数面に由来する秩序性は消失していることが示された。Si(001) 上と Si(111) 上の SiO₂ は、界面において即座に非晶質化されるのではなく、共通して元の結晶 Si の {111} 面由来の残余秩序を保持することが結論された。但し、基板表面と {111} 面が成す角が異なるため、酸化膜中の残余秩序の方向と周期は、基板面方位に依存して全く異なる。

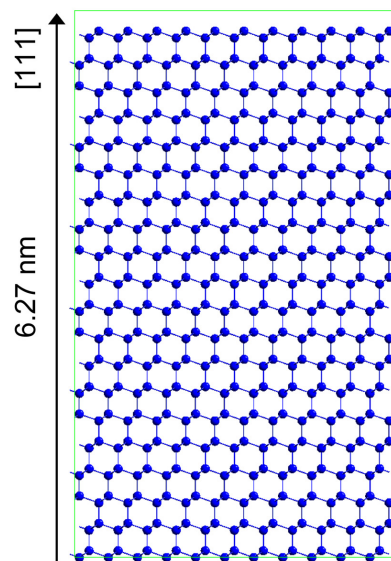
Si(111) 基板の内二重層の Si-Si 結合の数密度と方向を原因として、O 原子の挿入に伴って SiO₂/Si 界面に発生する圧縮応力は、Si(001) 基板を酸化する場合より、Si(111) 基板を酸化する場合の方が大きい。しかし、Si(111) 上の SiO₂ に対してより高い程度の塑性変形と体積膨張が起こる結果、Si(111) 上のバルク SiO₂ の内部圧縮応力と密度は、Si(001) 上のものよりも小さくなる。但し、塑性変形の過程で取り残される未結合手の

5 章 熱成長 SiO_2 膜の基板面方位依存性の解明

数は、 $\text{Si}(111)$ 上の SiO_2 の方が多い。内部応力、密度、結合欠陥に関するこれらの計算結果は、実験報告と一致している。熱成長酸化膜は基板の構造をある程度引きずるが、 SiO_2 の歪みや密度等を単純に下地の結晶 Si の構造から予測することは出来ない。



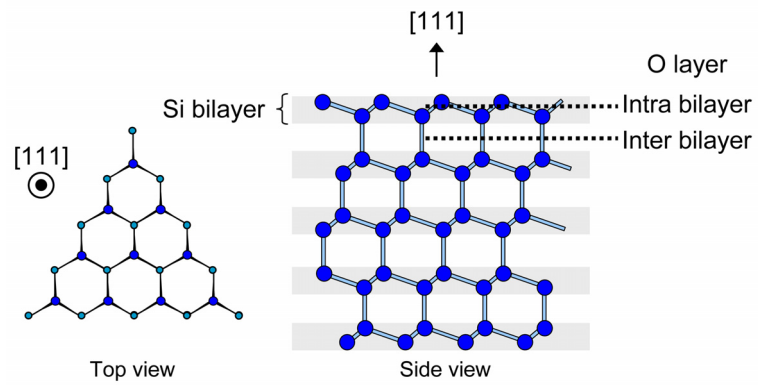
(a) Top view



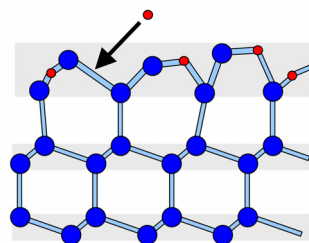
(b) Side view

図 5.1: (111) を上面にもつ結晶 Si (4840 原子)

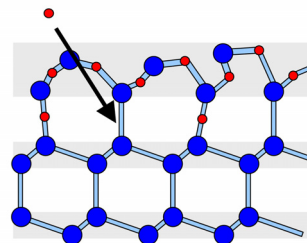
5 章 熱成長 SiO_2 膜の基板面方位依存性の解明



(a) Structure of Si(111) substrate



(b) Intra bilayer oxidation



(c) Inter bilayer oxidation

図 5.2: Si(111) 基板中の酸素層と酸化の進行様式

5 章 熱成長 SiO₂ 膜の基板面方位依存性の解明

表 5.1: SiO₂/Si(111) 界面構造モデルの各種構造特性値の比較

T _{MD} (K)	N _O ^{tot}	R _b	R _d	t _{ox} (Å)	ρ _{ox} (g/cm ³)	O-Si-O angle (deg.)		Si-O-Si angle (deg.)		c	√<δ ² > (Å)
						avg.	σ	avg.	σ		
0 (no MD)	7319	0.330	0.060	97.2	2.50	109.31	10.24	142.22	11.26	1.86	2.398
1073	7408	0.388	0.051	104.1	2.35	109.37	8.30	143.22	10.82	2.05	2.614
2000	7477	0.459	0.045	106.1	2.32	109.39	7.40	143.57	10.46	2.08	2.870

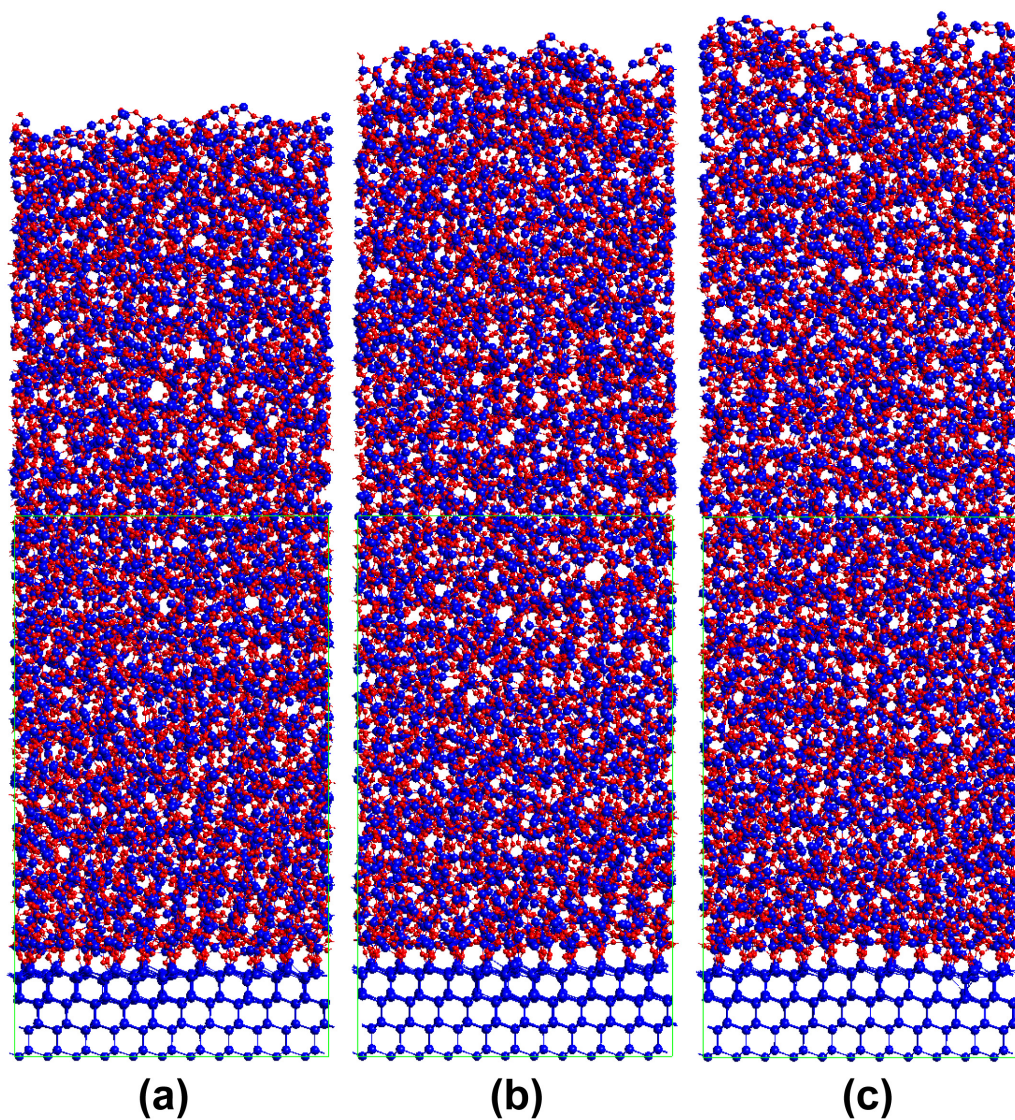


図 5.3: SiO₂/Si(111) 界面構造モデル; (a)0 K(no MD)、(b)1073 K、(c)2000 K

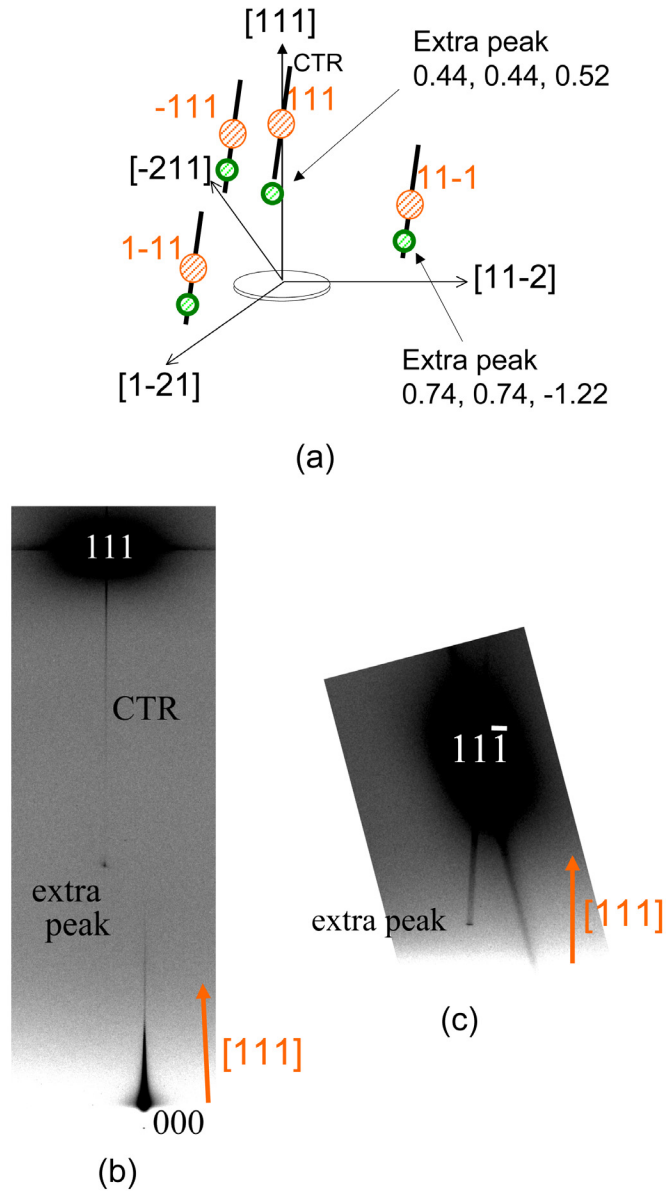


図 5.4: 86 nm $\text{SiO}_2/4^\circ\text{off-Si}(111)$ 構造からの X 線回折強度分布と発見された回折ピーク (extra peak);(a)111 Bragg 点周辺の逆空間の模式図 (b)111 Bragg 反射周辺の X 線散乱強度分布 (IP 検出器) (c)11 $\bar{1}$ Bragg 反射周辺の X 線散乱強度分布 [文献¹³⁻¹⁵⁾より]

5 章 熱成長 SiO_2 膜の基板面方位依存性の解明

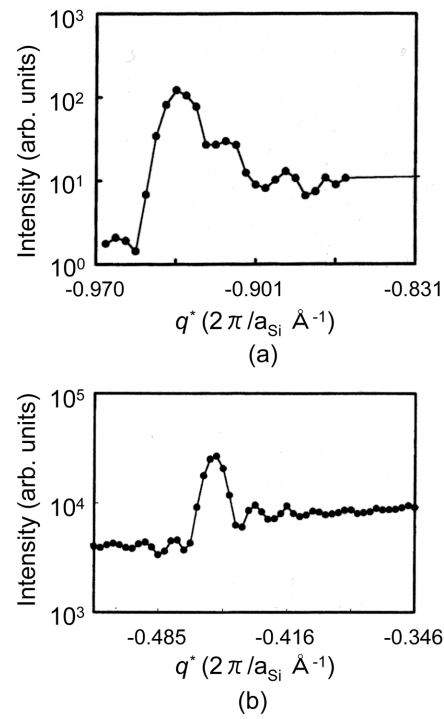


図 5.5: extra peak 周辺の X 線回折強度分布 (酸化膜厚 34 nm);(a)111 から伸びる CTR に沿った強度分布 (b)11 $\bar{1}$ から伸びる CTR に沿った強度分布 [文献¹³⁻¹⁵⁾ より]

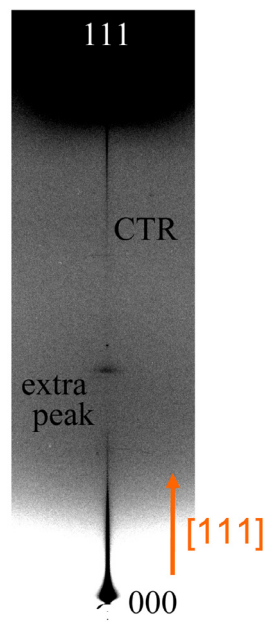


図 5.6: $\text{SiO}_2/\text{just-Si}(111)$ 構造からの X 線回折強度分布と発見された回折ピーク (extra peak); 111 Bragg 反射周辺の X 線散乱強度分布 (IP 検出器)。図中 extra peak の高角度側にあるスポットは入射 X 線の高調成分 (higher harmonics) である。[文献¹³⁻¹⁵⁾ より]

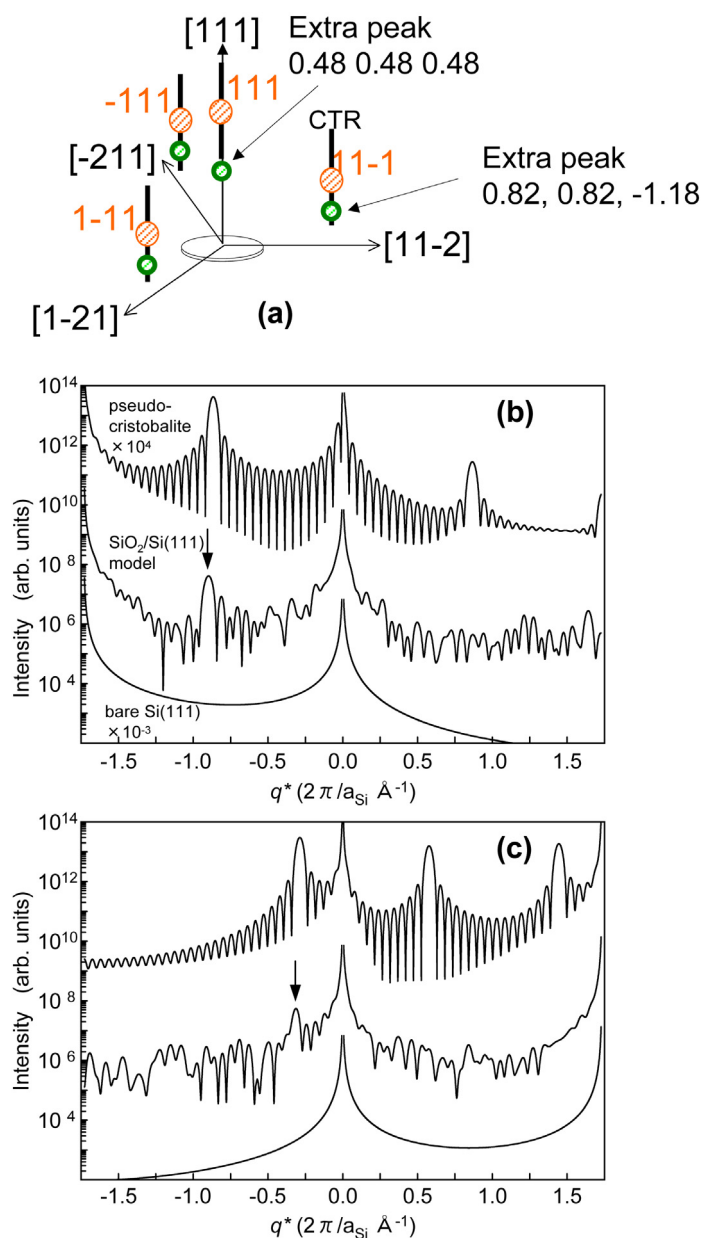


図 5.7: 1073 K で作成された SiO₂/Si(111) 界面構造モデル (図 5.3b) からの X 線回折強度分布;(a) 逆空間の模式図。(b)111 から伸びる CTR に沿った強度分布。(c)11 $\bar{1}$ から伸びる CTR に沿った強度分布。Si(111) 構造モデルと 10 nm pseudo-cristobalite/Si(111) 構造モデルからの強度分布も併せて示されている。

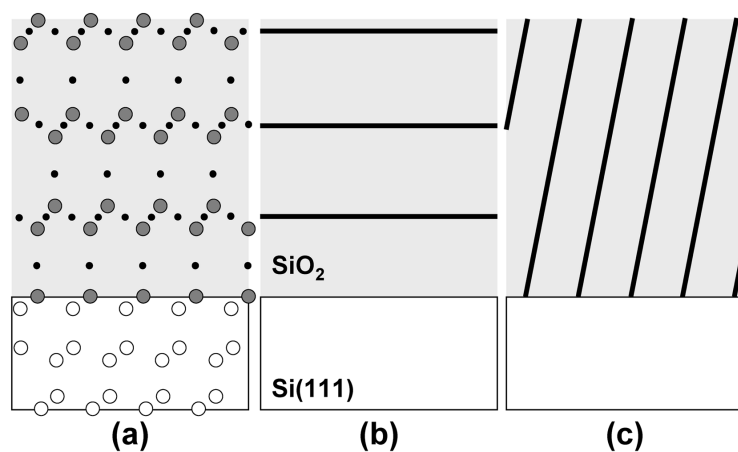


図 5.8: (a)pseudo-cristobalite/Si(111) 構造の模式図。大小の円は、Si と O 原子をそれぞれ表す。(b)Si(111) 基板上の pseudo-cristobalite に存在する $(1/c, 1/c, 1/c)$ 平行平面。(c)Si(111) 基板上の pseudo-cristobalite に存在する $(\frac{1}{3c} + \frac{2}{3}, \frac{1}{3c} + \frac{2}{3}, \frac{1}{3c} - \frac{4}{3})$ 平行平面。 c は、pseudo-cristobalite の元の結晶 Si に対する体積膨張率

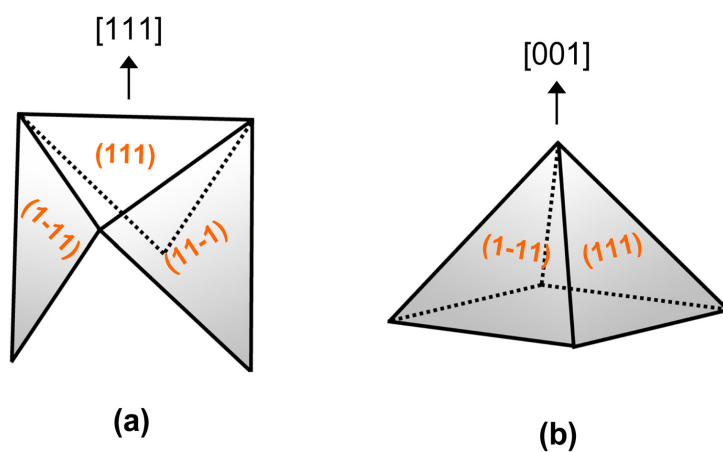


図 5.9: 表面と $\{111\}$ 面が成す角度;(a)Si(111) 基板について (b)Si(001) 基板について

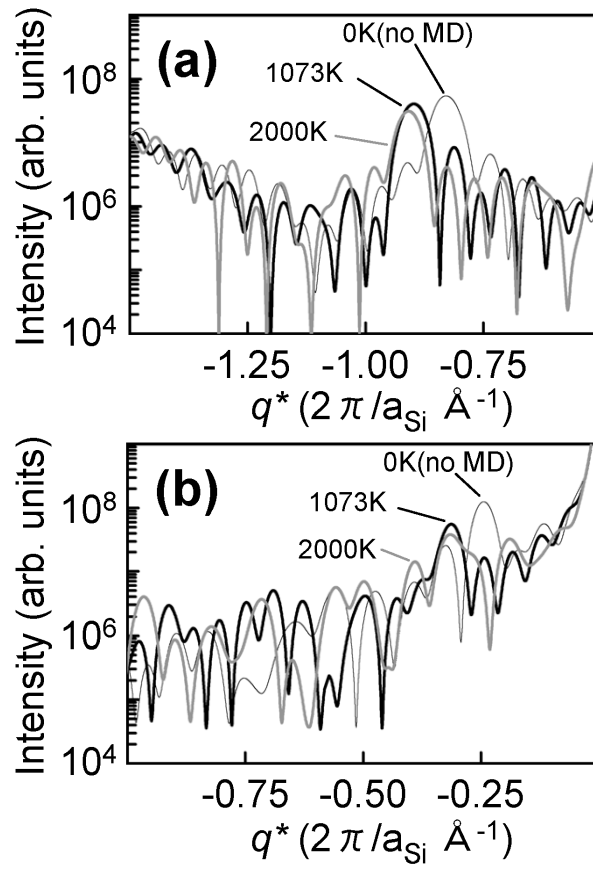


図 5.10: 0, 1073, 2000 K で作成された SiO₂/Si(111) 構造モデルからの X 線回折強度分布;(a) と (b) の縦軸と横軸は、それぞれ、図 5.7 の (b) と (c) と同じ。

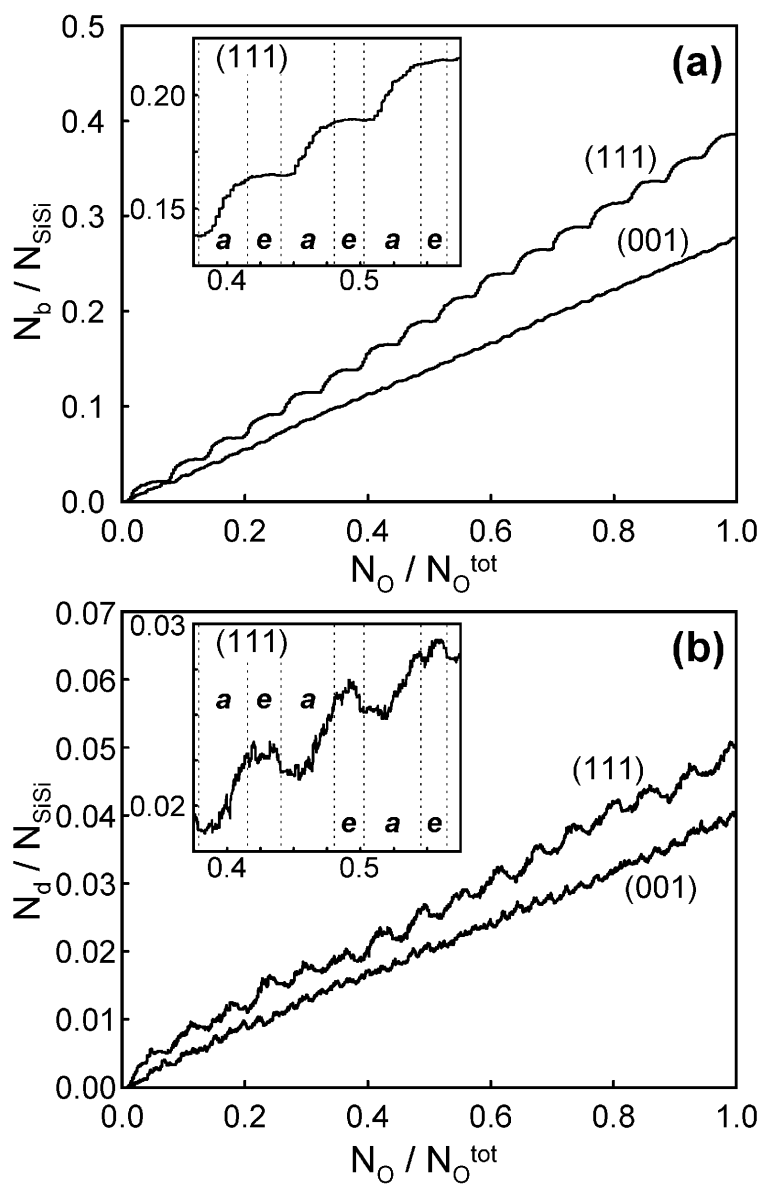


図 5.11: 酸化の進行に伴う結合ネットワークの変化。1073 K における Si(111) 基板と Si(001) 基板の酸化シミュレーションに対して。;(a) 初期の結晶 Si 中で結合していた Si-Si ペアの内その接続関係が維持されていないものの数 (N_b) と、(b) 未結合手の数 (N_d) の変化を、挿入した O 原子の数 (N_O) の関数として示す。

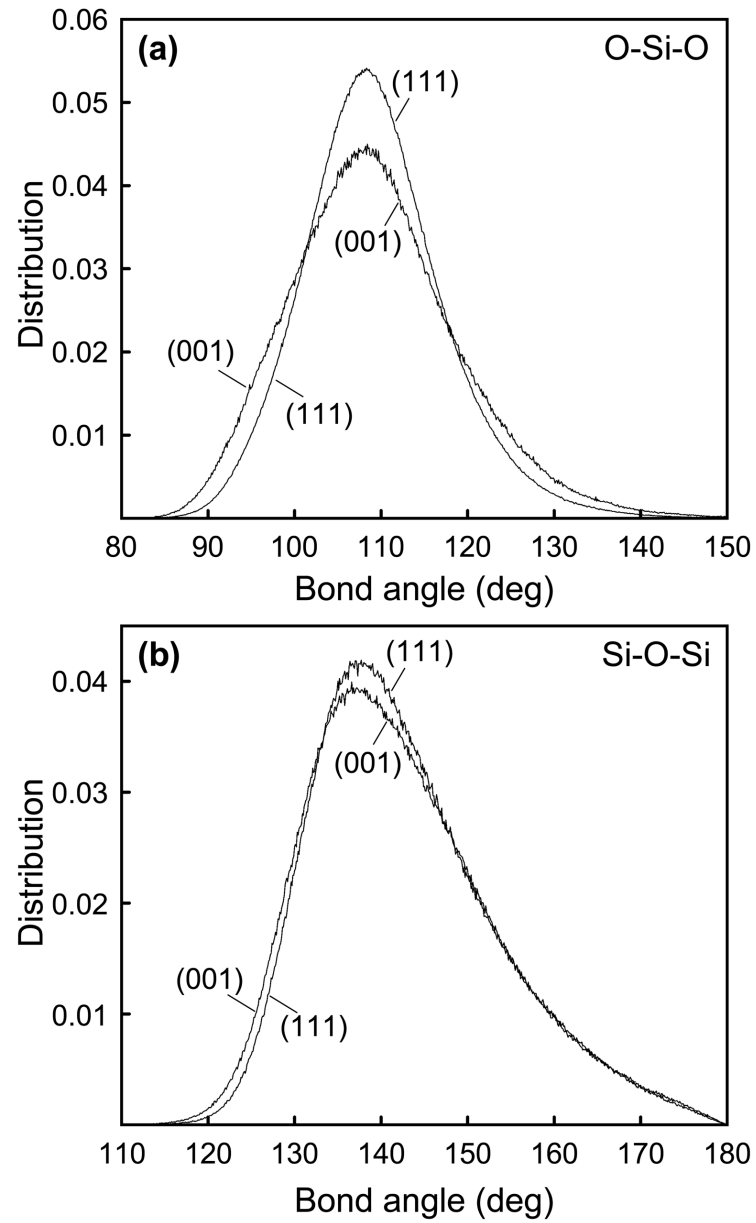


図 5.12: (a) 1073 K で作成された Si(111) 基板と Si(001) 基板上の SiO_2 構造モデル中の O-Si-O の結合角の分布 (b) 同じ構造モデル中の Si-O-Si の結合角の分布

参考文献

- [1] 志村史夫, 「半導体シリコン結晶工学」 (丸善, 1993).
- [2] UCS 半導体基盤技術研究会編, 「シリコンの科学」 (リアライズ社, 1996).
- [3] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, and H. Zacharias, Phys. Rev. Lett. **86**, 4068 (2001).
- [4] C. Westphal, Appl. Phys. A **76**, 721 (2003).
- [5] E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. **125**, 968 (1978).
- [6] E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. **127**, 993 (1980).
- [7] E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. & Technol. B **5**, 15 (1987).
- [8] T. Ohmi, K. Matsumoto, K. Nakamura, K. Makihara, J. Takano, and K. Yamamoto, J. Appl. Phys. **77**, 1159 (1995).
- [9] K. Nakamura, K. Ohmi, K. Yamamoto, K. Makihara, and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 500 (1994).
- [10] R. R. Razouk, and B. E. Deal, J. Electrochem. Soc. **126**, 1573 (1979).
- [11] E. Arnold, J. Ladell, and G. Abowitz, Appl. Phys. Lett. **13**, 413 (1968).
- [12] H. Yamagishi, N. Koike, K. Imai, K. Yamabe, and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1398 (1988).
- [13] T. Shimura, T. Hosoi, and M. Umeno, in *The Physics, and Chemistry of SiO₂, and the Si-SiO₂ Interface-4*, edited by H. Z. Massoud *et al.* (Electrochemical Soc., Pennington, 2000) Vol. 2000-2, p. 241.; T. Shimura *et al.*, *ibid.* Vol. 96-1, p. 456 (1996).
- [14] T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno, I. Takahashi, and J. Harada, J. Cryst. Growth. **166**, 786 (1996).

- [15] 志村考巧, 梅野正隆, 放射光 **10**, 36 (1997).
- [16] F. M. Ross, and J. M. Gibson, Phys. Rev. Lett. **68**, 1782 (1992).
- [17] K. Ohishi, and T. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L675 (1994).
- [18] M. T. Sieger, D. A. Luh, T. Miller, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **77**, 2758 (1996).
- [19] H. Watanabe, K. Fujita, and M. Ichikawa, Surf. Sci. **385**, L952 (1997).
- [20] D.-A. Luh, T. Miller, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **79**, 3014 (1997).
- [21] W. K. Choi, C. K. Choo, K. K. Han, J. H. Chen, F. C. Loh, and K. L. Tan, J. Appl. Phys. **83**, 2308 (1998).
- [22] D. J. Monk, D. S. Soane, and R. T. Howe, Thin Solid Films **232**, 1 (1993).
- [23] R. K. Iller, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1955).
- [24] K. Taniguchi, M. Tanaka, C. Hamaguchi, and K. Imai, J. Appl. Phys. **67**, 2195 (1990).
- [25] T. Tamura, N. Tanaka, M. Tagawa, N. Ohmae, and M. Umeno, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 12 (1993).
- [26] E. A. Irene, H. Z. Massoud, and E. Tierney, J. Electrochem. Soc. **133**, 1253 (1986).

6 章

大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

本シミュレーション技術は、熱成長 SiO_2 膜の基本的な構造及び、その熱履歴依存性、基板面方位依存性を良く記述できる。本章では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造の大規模なモデリングを行い、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造の X 線回折特性やその他の構造特性を理論的に予測する。 $\text{Si}(113)$ 基板を選んだ動機は、(113) 面上の熱酸化膜は絶縁膜としての電気的特性において (001) 面上の熱酸化膜と同等かそれよりも高位であるという Müssig と Dąbrowski らの報告¹⁻⁴⁾にある。

6.1 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造に関する従来の研究報告と本章の目的

Si デバイスの各種の特性値が基板面方位に強く依存することが明らかになると、(001) 面、(111) 面、(110) 面以外の高指数面を表面に持つ基板にも工学的な興味を持たれた。しかし、高指数面は通常表面エネルギーの観点において不安定である。このため高指数面を切り出したとしても、それはファセットと低指数面の小面の集合体になる傾向がある。その中で (113) 面は、殆ど唯一の例外である。(113) 面上には工学上の使用に耐え得る程平坦で且つ安定な表面を実現できる。

Müssig と Dąbrowski らは、 $\text{Si}(113)$ 面に関連する広範囲な研究を行った¹⁻⁴⁾。彼らは、1994 年に (113) 面の (3×2) 再構成表面の構造を STM と第一原理計算によって特定し、 $\text{Si}(113)$ 面の再構成表面の表面エネルギーが、 $\text{Si}(001)$ 面の再構成表面とほぼ同等であることを示した¹⁾。2000 年には、(113) 面の初期酸化過程と酸化膜表面のラフネスを STM を用いて調べた結果が報告された^{2,3)}。その報告によると、 $\text{Si}(113)$ 面上の酸化膜は、 $\text{Si}(001)$ 面上の酸化膜よりも平坦になる傾向がある。2001 年には、 $\text{Si}(113)$ 面上の熱酸化膜の電気的特性が評価された⁴⁾。その結果、 $\text{Si}(113)$ 面上の 5 nm の膜厚の酸化膜は、

6 章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

$\text{Si}(001)$ 面上のものよりも絶縁耐性において優れており、ゲート絶縁膜としての信頼性が高いことが示された。即ち、ストレス電界下の絶縁破壊までの寿命 (t_{bd}) 評価と、絶縁破壊までの電荷の総注入量 (Q_{bd}) 評価は、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ の方が $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ よりも優れていた。一方、界面準位密度、閾値、キャリアの生成・消滅時間において $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ は、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ と比べて遜色なかった。しかも、これらの実験は $\text{Si}(001)$ 面の酸化に最適化された条件で行われたため、 $\text{Si}(113)$ 面用に最適化した条件においては、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ に対してより良い結果が得られる余地があるとされた。

Müssig と Dąbrowski らの報告は、非 (001) 面上の熱酸化膜が、ゲート絶縁膜として (001) 面上の熱酸化膜と同等かそれよりも高位であることを示した初めての例であり、注目に値する。但し、 $\text{Si}(113)$ 面上の熱酸化膜に関する研究例は $\text{Si}(001)$ 面上と $\text{Si}(111)$ 面上の熱酸化膜の場合と比べて非常に少ないため、Müssig と Dąbrowski らの報告は十分な確証を得ているとは言えない。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 構造に関するより詳細な調査が必要である。本章では、大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリングを行い、その構造特性を理論的に予測することを試みる。本シミュレーション技術は、熱成長 SiO_2 膜の基本的な構造及び、その熱履歴依存性、基板面方位依存性を良く記述できることが示されている。 $\text{Si}(113)$ 面上の酸化膜については実験報告が少なく、計算結果を実験値と比較することは出来ないが、本シミュレーションは予測の行える計算機実験として意味を持つと考える。

6.2 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデルの作成

$\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造モデルや $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造モデルの作成手順と同等な手順で、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデルを作成する。0、1073、2000 K の 3 つの成膜温度で、3 つの構造モデルを作成する。

初期構造

最初に、初期構造として Si 単結晶モデルを用意する。これを図 6.1 に示す。この Si 結晶モデルは、上面が (113) 面で、[113] 方向に 6.38 nm の厚み (78 Si 原子層)、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に 3.84 nm の長さ、 $[33\bar{2}]$ 方向に 3.82 nm の長さ (1 原子層当たり、 10×6 Si 原子) を持つ。図 6.2a に示すように、[113] 方向ベクトルは、[001] 方向ベクトル、[111] 方向ベクトルと同様に (113) 面内にある。[113] 方向ベクトルと [001] 方向ベクトルが成す角は 25.2° であり、[113] 方向ベクトルと [111] 方向ベクトルが成す角は 29.5° である。[113] 結晶軸は、[001] 軸と [111] 軸と比べて対象性が低い。そのため、 $\text{Si}(113)$ 基板において

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

は表面法線方向に対して異なる方向を向く Si-Si 結合の種類は 3 つある。ある一つの Si 原子から伸びる 4 本の Si-Si 結合を考えると、Si(113) 基板に対しては、2 本が 58.5° (以降この結合を A とする)、1 本が 80.0° (同 B)、残り 1 本が 29.5° (同 C) の角度を成す。この様子を、図 6.2b に示す。これと比較して、Si(001) 基板の場合 4 本全てが 54.7° を成す。また、Si(111) 基板の場合、内二重層にある 3 本が 70.5° 、間二重層にある 1 本が 0° を成す。

Si-Si 結合間に O 原子を挿入した場合、Si(113) 基板内には、2 通りの O 原子層がある。この様子を、図 6.3a に示す。一つは、A と C の Si-Si 結合に挿入された O 原子からなる層である (図中赤い破線:以降この層を X とする)。ここで、A と C の Si-Si 結合の中点は正確に同じ高さにある。もう一つは、B の Si-Si 結合に挿入された O 原子からなる層である (図中黒い破線:同 Y)。図 6.1 の構造については、X の O 層は 180 個の O 原子からなり、Y の O 層は 60 個の O 原子からなる。二次元周期境界条件を、表面と平行な方向に設ける。このシミュレーションセルのサイズと最下層の Si 原子は、以後の計算中終始固定した。しかし、[113] 方向に境界条件を設けていないので、表面法線方向への構造の膨張に制限はない。

酸化の手順

SiO_2 膜部分は、この結晶 Si 基板の Si-Si 結合の間に、O 原子を一個ずつ挿入していくことで作成する。Si(001) 基板と Si(111) 基板の酸化に関しては、高さの等しい O 層が、単層ずつ酸化されることを示す実験報告が多数ある。Si(113) 基板に対しては酸化の進行に関する原子レベルの知見は殆ど無いが、本研究では同じように層状酸化を仮定した。厳密に高さの等しい O 層が単層ずつ酸化されることを仮定する場合、A と C の Si-Si 結合からなる X の O 層と、B の Si-Si 結合からなる Y の O 層が交互に現れる。これに対して、本研究では、X と Y の層を合わせて一層として、層状酸化を進行させることとする。その理由は、以下の通りである。表面から順にある X 層まで酸化が完了したとする。その X 層へ A の Si-Si 結合を伸ばす界面の Si を考えると、そのバックボンドは一層下の Y 層へ伸びる B の Si-Si 結合と、2 層下の X 層へ伸びる C の Si-Si 結合である。ミクロな視点で見て、同じ原子から伸びる B と C の結合に、酸化の優先度の違いがあるとは考え難い。同様のことは、その X 層へ C の Si-Si 結合を伸ばす界面の Si にも言える。その Si のバックボンドは一層下の Y 層へ伸びる B の Si-Si 結合と、2 層下の X 層へ伸びる A の Si-Si 結合である。この状況は、内二重層酸化と間二重層酸化が交互に起る Si(111) 基板の場合とは異なる。Si(111) 基板の場合、内二重層へ 3 本の Si-Si 結合を伸ばす界面の Si は、残りの 1 本を一層下の間二重層へ伸ばす。また、間二重層へ 1

6章 大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング

本の Si-Si 結合を伸ばす界面の Si は、残りの 3 本を一層下の内二重層へ伸ばす。

X と Y の層を合わせて一層と考えて、その O 層が一層ずつ酸化されるように、O 原子の挿入手順を決めた。この様子を、図 6.3b に示す。即ち、酸素の挿入は、表面第一層から始まり、次の層の酸化は、その上部の層が全て酸化されるまで抑制される。次に酸化される Si-Si 結合は、各段階における界面より上部に存在する全ての Si-Si 結合の中からランダムに選ばれる。酸素を 1 つ挿入する毎に、構造最適化計算を行う。酸素を 20 個挿入する度に、設定した成膜温度における定温分子動力学計算を 0.76 ps 施す。但し、0 K の構造モデルに対しては、分子動力学計算を行わない。この手順に従って、64 Si 層の酸化を行う。

最終的に得られた構造

図 6.4 に、64 Si 層 (3840 原子) の酸化を完了した後に得られた SiO₂/Si(113) 界面構造モデルを示す ([1 $\bar{1}$ 0] への投影図)。また、表 6.1 に、得られた構造モデルの各種構造特性値がまとめてある。酸化膜の厚さ (t_{ox}) は、ほぼ 10 nm である。0、1073、2000 K のモデリングに対して、酸化完了時まで導入された O 原子の数 ($N_{\text{O}}^{\text{tot}}$) は、それぞれ、7346、7444、7478 となった (表 6.1)。この結果、SiO₂ 構造モデルの組成 SiO_{*x*} は、0、1073、2000 K の順に、 $x=1.91$ 、1.94、1.95 となった。1073 K と 2000 K のモデリングに対して、分子動力学計算時間の最終的な積算値は、それぞれ 284.8 と 285.8 ps になった。

6.3 SiO₂/Si(113) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布

本節では、SiO₂/Si(113) 界面構造モデルから計算した X 線回折強度分布を示す。Si(001)、Si(111) 基板の場合と同様に、111 Bragg 点とその等価な点から伸びる CTR 上に酸化膜からの回折ピークが存在するかを調べる。

図 6.5、図 6.6 に、1073 K で作成された SiO₂/Si(113) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布を示す。同図に、10 nm pseudo-cristobalite/Si(113) 構造モデルからの回折強度分布も併せて示す。この 10 nm pseudo-cristobalite/Si(113) 構造モデルに関しては、後に議論する。図 6.5a に、111 Bragg 点周辺の逆空間の模式図を示す。図 6.5b は、111 点から [113] 方向へ伸びる CTR に沿った強度分布を示す ($l+6/11, l+6/11, 3l-4/11$ ラインの 00 $\bar{2}$ 点と 111 点の間の範囲)。図 6.6a は、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点から [113] 方向へ伸びる CTR に沿った強度分布を示す ($l-12/11, l-12/11, 3l+8/11$ ラインの $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ 点と $\bar{1}\bar{1}1$ 点の間の範囲)。図 6.6b は、 $1\bar{1}1$ 点から [113] 方向へ伸びる CTR に沿った強度分布を示す ($l+8/11, l-14/11, 3l+2/11$ ラインの 0 $\bar{2}\bar{2}$ 点と $1\bar{1}1$ 点の間の範囲)。強度分布は、ログスケールで、Si 逆空間にお

6 章 大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング

る距離 (q^*) の関数として表示されている。 $q^* = 0$ は、図 6.5b、図 6.6a、図 6.6b に対して、それぞれ、111 点、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点、 $1\bar{1}1$ 点に対応する。

図 6.5b、図 6.6a、図 6.6b において、 $q^*=0$ の位置に、それぞれ、基板 Si からの強い Bragg 反射がある。そして、得られた SiO₂/Si(113) 界面構造モデルに対しては、111 点、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点、 $1\bar{1}1$ 点から伸びる非等価な 3 つの CTR の上に、それぞれ、回折ピークが存在する。それらの回折ピークを、図中矢印で指し示す。それらの回折ピークの逆空間における位置は、それぞれ、0.80,0.80,0.40 (111 点から距離 $q^*=-0.66$)、-1.09,-1.09,0.73 ($\bar{1}\bar{1}1$ 点から距離 $q^*=-0.30$)、0.86,-1.14,0.57 ($1\bar{1}1$ 点から距離 $q^*=-0.48$) である。これら 3 つの回折ピークは、CTR に沿ってラウエ関数型の振動強度分布を示す。その振動の周期は、三者にほぼ共通で、酸化膜の厚さ (t_{ox}) と $\lambda = a_{\text{Si}}/t_{\text{ox}}$ の関係にある。また、0.86,-1.14,0.57 にある回折ピークと同様なものは、 $\bar{1}11$ 点から伸びる CTR 上の 0.86,-1.14,0.57 と等価な位置 (-1.14,0.86,0.57) にも存在することを確認している。

このような理論的な結果が得られた後、福井工業大学梅野正隆教授と大阪大学志村考巧講師らは、SiO₂/Si(113) 構造からの X 線回折強度分布を実験で取得した⁵⁾。試料は、Si(113) 基板を乾燥酸素中 850° で熱酸化することで用意された。エリプソメータで測定した酸化膜厚は、23 nm であった。111 点、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点、 $1\bar{1}1$ 点から伸びる CTR 上の回折強度分布が調べられた。その結果、111 点から $q^*=-0.736$ の位置と、 $1\bar{1}1$ 点から $q^*=-0.524$ の位置に回折ピークが観測された。その位置は、逆空間の座標では、それぞれ、0.778,0.778,0.334 と 0.842,-1.158,0.526 である。また、これらの回折ピークの CTR に沿った強度プロファイルは共通した振動分布を示し、その周期は膜厚の逆数に対応していた。これらの実験結果は、先の計算結果と良く一致していると言える。 $\bar{1}\bar{1}1$ 点から伸びる CTR 上の強度分布においては、 $q^*=-0.2$ 程度の位置に回折ピークらしきものが観測された。しかし、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点からの CTR 上 $q^* < -0.2$ の領域は、X 線が試料に試料表面とほぼ平行に入射し、ほぼ平行に出射する条件に相当するため、回折ピークの有無を実験で判断することは難しかった。

6.4 Si(113) 面上の熱成長 SiO₂ 膜の構造

結晶 Si 上の熱酸化膜は、全体として極めて結晶性の悪い pseudo-cristobalite の結晶相であり、pseudo-cristobalite 中にある元の結晶 Si の {111} 原子面に由来する秩序のみが熱酸化膜中に残っているというのが、前章までに得られた結論である。この理解は Si(113) 面の場合にも本質的に成り立つが、熱酸化膜の体積膨張の様子に違いがある。

Si(113) 面上の SiO₂ 構造モデルの平均構造

Si(113) 基板上の pseudo-cristobalite として、結晶 Si の全ての Si-Si 結合の中点に酸素原子を挿入し、その格子を表面法線方向に c 倍に引き伸ばすことで得られる構造を仮定する。この構造を、図 6.7a に示す。この pseudo-cristobalite 格子を基準点として、得られた SiO₂ 構造モデル中の各原子の、対応する基準点からの変位ベクトルを考える。得られた SiO₂/Si(113) 構造モデルに対して、変位ベクトルの総和の表面法線方向の成分がゼロになる膨張率 c を求めると、その値は 1.98 であった。Si(001) 面と Si(111) 面の場合は、変位ベクトルの総和の基板面内方向の成分も同時にほぼゼロになった。しかし、Si(113) 面の場合、そのようにはならない。図 6.7c に、 $c=1.98$ の pseudo-cristobalite 格子を基準点としたときの、各原子の変位の絶対値の散布図を示す。横軸は、各原子の界面からの高さである。この図より、界面から離れるほど原子変位が一様に大きくなることが分かる。

得られた構造モデルに対して、変位ベクトルの総和のベクトルは $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向を向いた。このため、平均構造の候補として、図 6.7a の構造の格子点を界面から離れるほど $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ移動させた構造を考えた (せん断変形)。この構造を、図 6.7b に示す。界面からの距離が d_{113} である格子点を $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ距離 $d_{\bar{3}\bar{3}2}$ だけ移動させる割合で構造を変形させる。得られた SiO₂ 構造モデルに対して、変位ベクトルの総和の基板面内方向の成分がゼロになるような、 $d_{\bar{3}\bar{3}2}/d_{113}$ の値が存在するか調べた。その結果、 $d_{\bar{3}\bar{3}2}/d_{113}=0.09$ の時、その条件を満たした。この場合の、変位の絶対値の散布図を図 6.7d に示す。界面から離れるほど一様に大きくなる変位の成分が除去されていることが分かる。以上より、得られた SiO₂ 構造モデルは、 $c=1.98$ 、 $d_{\bar{3}\bar{3}2}/d_{113}=0.09$ を仮定した pseudo-cristobalite の派生構造を、全体に渡る平均の格子点とする構造であると言える。この派生構造も、 β -cristobalite と同じ結合ネットワークのトポロジーを持つ点、下地の Si 格子とエピタキシャルな関係で整合している点、元の結晶 Si の秩序を全て受け継いでいる点、は pseudo-cristobalite 構造と変わらない。

$[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へせん断変形した pseudo-cristobalite の逆格子点

各格子点を界面からの距離に比例して $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ移動させた場合 (実格子が $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へせん断変形した場合)、対応する逆格子点がどのように変化するかを考える。任意の逆格子ベクトルを \mathbf{G} として、それが実格子の変形に伴って \mathbf{G}' に変化するとする。ここで、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向の単位ベクトルを $\mathbf{g}_{\bar{3}\bar{3}2}$ とし、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向に垂直な単位ベクトルを \mathbf{g}_{\perp} とすると、 \mathbf{G} は、 $\mathbf{G}=\alpha \mathbf{g}_{\bar{3}\bar{3}2}+\beta \mathbf{g}_{\perp}$ と書ける。図 6.8a に示すように、 $[113]$ 方向に垂直な平行平面の方向と面間隔は、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へのせん断変形の前と後とで変化しない。同様

6章 大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング

に図 6.8b に示すように、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に垂直な平行平面も変形前後で変化しない。従って、 \mathbf{G} の \mathbf{g}_\perp 方向成分は変形前後で変化しない。次に、 \mathbf{G} の $\mathbf{g}_{33\bar{2}}$ 方向成分が変形前後でどう変化するか考える。 $\mathbf{g}_{33\bar{2}}$ は、実空間においては、方向 $\mathbf{g}_{33\bar{2}}$ 、面間隔 d

$$d = 2\pi / |\mathbf{g}_{33\bar{2}}| \quad (6.1)$$

の平行平面に対応する (図 6.9a)。変形後の $\mathbf{g}_{33\bar{2}}$ を $\mathbf{g}'_{33\bar{2}}$ と書くとする、対応する面間隔 d' は、

$$d' = 2\pi / |\mathbf{g}'_{33\bar{2}}| \quad (6.2)$$

である。せん断変形の程度を $\theta = \tan^{-1} d_{33\bar{2}}/d_{113}$ と表すと、 d' は図 6.9a から分かるように、

$$d' = d \cos \theta \quad (6.3)$$

とも書ける。式 6.1、6.2、6.3 より d と d' を消去すると、

$$|\mathbf{g}'_{33\bar{2}}| = |\mathbf{g}_{33\bar{2}}| / \cos \theta \quad (6.4)$$

の関係式が得られる。この関係式により、 $\mathbf{g}'_{33\bar{2}}$ と $\mathbf{g}_{33\bar{2}}$ は直角三角形を作ることが分かる (図 6.9b)。従って、 $\delta\mathbf{g} = \mathbf{g}'_{33\bar{2}} - \mathbf{g}_{33\bar{2}}$ とおくと、 $\delta\mathbf{g}$ は $[113]$ 方向に平行で、その長さは、 $|\delta\mathbf{g}| = |\mathbf{g}_{33\bar{2}}| \tan \theta$ となる。以上の議論により、 $\mathbf{G}' = \alpha \mathbf{g}_{33\bar{2}} + \beta \mathbf{g}_\perp + \alpha \tan \theta \mathbf{g}_{113}$ である。ここで、 \mathbf{g}_{113} は $[113]$ 方向の単位ベクトルである。従って、 \mathbf{G} が元々 CTR 上にあったとすると、 \mathbf{G}' も CTR 上にある。そして、 \mathbf{G} が $[33\bar{2}]$ 方向側にあるならば、 \mathbf{G}' は CTR 上を $[113]$ 方向側へ移動した位置にある。逆に、 \mathbf{G} が $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向側にあるならば、 \mathbf{G}' は CTR 上を $[\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$ 方向側へ移動した位置にある。またその移動量は、 \mathbf{G} の $[33\bar{2}]$ 方向成分 (α) が大きい程大きい。この様子を、図 6.9c に示す。

Si(113) 面上の SiO₂ 構造モデルの残余秩序

図 6.10 には、Si(113) 面上の $c=2$ を仮定した pseudo-cristobalite 構造からの X 線回折強度分布と、その構造を更に $d_{33\bar{2}}/d_{113}=0.09$ の割合で $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へせん断変形させた構造からの X 線回折強度分布を示す。図中、元の結晶 Si の $\{111\}$ 面から派生した平行平面からの Bragg 反射の位置を矢印で指し示す。橙と黒の矢印は、それぞれ、せん断変形の前と後の pseudo-cristobalite 構造に対応する。図 6.11 に、変形後の pseudo-cristobalite 構造と、その中の元の結晶 Si の (111) 面に由来する (0.80,0.80,0.39) 平行平面と、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面に由来する (-1.09,-1.09,0.72) 平行平面を示す。図 6.10 から分かるように、得られた SiO₂/Si(113) 構造モデルに対して CTR 上に現れる回折ピークの位置は、橙ではなく黒

6 章 大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング

い矢印で指し示した Bragg 反射の位置と良く一致している。CTR 上に現れた回折ピークは、その SiO₂ 構造モデル中に元の結晶 Si の {111} 原子面に由来する秩序性が残っていることを意味している。但し、Si(001) と Si(111) 基板の場合と異なり、Si(113) 面上の SiO₂ の残余秩序は、結晶 Si の {111} 面を単に表面法線方向に引き伸ばすだけでなく、それを更に $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へせん断変形させた平行平面を同じ方向と周期を持つ。

SiO₂/Si(113) 界面で形成された SiO₂ の構造変化

前節までの議論で、得られた SiO₂/Si(113) 構造モデルの平均構造は、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へせん断変形した pseudo-cristobalite であることが分かった。このことは、界面で形成された SiO₂ が表面法線方向ではなく、表面法線方向から $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ $\theta(=\tan^{-1}d_{\bar{3}\bar{3}2}/d_{113})$ だけ傾いた方向へ、平均として膨張していることを意味している。計算の結果、 $\theta=5.14^\circ$ であった。本節では、この原因を、界面の SiO₂ の構造変化を観察することで明らかにする。

図 6.12 に界面で形成された SiO₂ の典型的な構造変化の様子を示す。左段の図は、結晶 Si の Si-Si 結合を O 原子で満たした SiO₂ と Si(113) 面の界面構造とその模式図を示している。右段の図は、シミュレーションの結果得られた SiO₂/Si(113) 界面構造とその模式図を示している。Si(113) 面構造は、図 6.12a で色付きの 5 つの Si 原子を単位構造として、これを順次繰り返すことで構成できる (図 6.12c,e)。ここでは、図 6.12a 中の 1 と 2 の Si 原子の動きに注目する。1 より上部の Si 層はすべて酸化されており、次に 1 と 2 から伸びる A(2 本)、B(1 本)、C(1 本) の Si-Si 結合に酸素を挿入する状況を考える。Si-O の結合長は、O の挿入時には 1.18 Å 程度であるが、歪みを緩和する過程において平衡状態の結合長 1.62 Å へ向けて伸びる。但し、その緩和過程には、(1) 面内の体積膨張は禁止される、(2) O-Si-O 角は比較的硬くほぼ 109.47° の正四面体角に固定される、という制約条件がある。

図 6.12b は、シミュレーションによって得られた構造緩和後の典型的な構造である。その緩和過程の模式図を、図 6.12d,f に示す。図 6.12f に示すように、1 の Si 原子は、C の O 原子と B の O 原子からの力の合力によって、青い矢印の方向へ ($[\bar{3}\bar{3}2]$ 側へ) 移動する。2 の Si 原子は、B の O 原子から $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ力を受けるが、下の 2 本の A の結合と右上の C の結合に支えられており、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向側へは動かない。逆に、2 つの A の O 原子から押される形で、結局、 $[\bar{3}\bar{3}2]$ 側の青い矢印の方向へ移動する。図 6.12c において赤い直線で示す、連続する A の結合からなるジグザグの結合の配列は、O 原子の挿入により基本的に $[1\bar{1}0]$ 方向へ伸びようとする。しかし、この方向の膨張は禁止されている。この結果、2 を中心とする SiO₄ 正四面体は、B の結合を軸に回転する傾向にある。

(図 6.12f)。

一層下の酸化を考えた場合、図 6.12a 中の 3 は 2 と同じ状況にあり、4 は 1 と同じ状況にあることが分かる。従って、酸化の進行と共に全ての Si 原子が [113] 方向から $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ傾いた方向へ移動する。

6.5 Si(113)、Si(001)、Si(111) 面上の SiO₂ 構造モデルの比較

Si(113)、Si(001)、Si(111) 基板について、連続する 2 つの Si-Si 結合の層 (O 層) を表面法線方向に投影した図形を考える。この時、Si(001) 面は 4 回対称性を持ち、Si(111) 面は 3 回対称性を持つ。これらと比較して、Si(113) 面は対称性が低く、2 回対称性を持つ。この低い対称性が原因となって、Si(113) 上の SiO₂ は、界面に対して法線方向ではなく、そこから $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向側へやや傾いた方向に膨張した。本節では、Si(113) 上のバルク SiO₂ の構造を調べる。Si(113)、Si(001)、Si(111) 上に、3 つの成膜温度で作成された計 9 つの SiO₂ 構造モデルを比較する。

図 6.13 に、Si(113)、Si(001)、Si(111) 基板の酸化シミュレーション中の結合ネットワークの変化を示す。成膜温度は、1073 K である。初期の結晶 Si 中で結合していた Si-Si ペアの内その接続関係が維持されていないものの数 (N_b) と、未結合手の数 (N_d) の変化を、挿入した O 原子の数 (N_o) の関数として示す。 N_b や N_d の定義は、第 4 章 4.3 節で説明した通りである。Si(113) 基板の場合、 N_{SiSi} は 7680 である。表 6.1 の R_b と R_d は、それぞれ、酸化完了時 ($N_o/N_o^{tot}=1$) における構造モデルの、 N_b/N_{SiSi} と N_d/N_{SiSi} の値である。得られた 9 つの SiO₂ 構造モデルに対する R_b と R_d の値を図 6.14a、b に示す。

初期の結晶 Si の結合ネットワークを保持している割合は、Si(113) 面と Si(001) 面がほぼ同等で、Si(111) 面が少ない。これと関連して、平均の構造 (pseudo-cristobalite 格子) からの各原子の平均変位 ($\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$) は、Si(001) 面と Si(113) 面がほぼ同等で、Si(111) 面が大きい (表 4.1、表 5.1、表 6.1)。従って、非晶質化の程度は、Si(113) 面と Si(001) 面がほぼ同等で、Si(111) 面が高い。未結合手の割合は、Si(001) 面が最小で、Si(111) が最大、Si(113) 面は Si(001) 面よりも僅かに多い程度である。

図 6.14c、d は、それぞれ、SiO₂ の体積膨張率と質量密度を示している。 R_b がほぼ同等であるにもかかわらず、Si(001) 面よりも Si(113) 面の方が、体積膨張率は大きく、密度も小さい。これは、Si(113) 面上の SiO₂ の大きな特徴である。

図 6.15 は、1073 K で作成された Si(113)、Si(001)、Si(111) 上の SiO₂ 構造モデル中の O-Si-O と Si-O-Si の結合角の分布を示す。図 6.14e、f は、それぞれ、O-Si-O 角分布の標準偏差と Si-O-Si 角分布の平均値を示している。O-Si-O 角分布の平均値と Si-O-Si 角分布の標準偏差には殆ど差はなかった。O-Si-O 角分布の標準偏差は、Si(111) 面が最

6章 大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング

小で、Si(001) 面が最大、Si(113) 面は両者の中間程度となった。Si-O-Si 角分布の平均値は、Si(111) 面が最大で平衡結合角の 144° に最も近く、Si(001) 面と Si(113) 面は同程度になった。これらのデータは、Si(113) 上の SiO₂ は、Si(001) 上の SiO₂ よりも歪みが小さいことを意味している。

熱成長酸化膜が絶縁破壊に至る機構は必ずしも明らかではないが、ストレスによって発生した膜中の電氣的欠陥が連なって絶縁破壊に至ると考えるパーコレーションモデルが広く支持されている^{6,7)}。また、熱酸化膜の絶縁耐性は、構造的な歪みの増大とともに劣化することが報告されている^{8,9)}。Harada らは、界面の歪みが大きいほど、酸化膜の T_{bd} が短いことを実験で示している⁸⁾。Wristers らは、不純物原子の偏析によって界面の歪みが緩和されると、酸化膜の Q_{bd} は増加することを報告している⁹⁾。一連の Si の酸化シミュレーションの結果は、Si(113) 上の SiO₂ は、未結合手の割合においては Si(001) 上の SiO₂ と同等でありながら、構造の歪みに関しては Si(001) 上の SiO₂ より優れていることを示している。従って、Si(113) 上の熱酸化膜は絶縁膜としての電氣的特性において Si(001) 上の熱酸化膜と同等かそれよりも高位であるという Müssig と Dąbrowski らの報告を支持していると考えられる。イオン注入の際大量に発生した格子間 Si 原子は、{113} 面に偏析することは良く知られている ({113} 欠陥)^{10,11)}。{113} 面は構造的な歪みを吸収しやすい面と言えるかもしれない。

6.6 第六章のまとめ

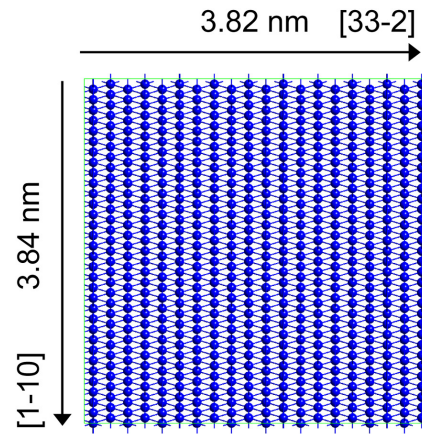
0、1073、2000 K の成膜温度において SiO₂/Si(113) 界面構造の大規模なモデリングを行った。SiO₂/Si(113) 界面構造の X 線回折特性やその他の構造特性を理論的に予測した。

SiO₂/Si(113) 界面構造モデルからの X 線回折強度分布において、111 点、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点、 $1\bar{1}1$ 点から [113] 方向へ伸びる非等価な 3 つの CTR の上に、それぞれ、ラウエ関数型の回折ピークが存在することが予想された。その結果は、一部実験で確認されている。これらの回折ピークは、SiO₂ 中に元の結晶 Si の (111) 面、($\bar{1}\bar{1}1$) 面、($1\bar{1}1$) 面に由来する残余秩序が存在していることを意味している。得られた SiO₂ 構造モデルを詳細に分析することによって、Si(113) 上の SiO₂ は、表面法線方向の [113] 方向からやや $[\bar{3}\bar{3}2]$ 方向へ傾いた方向へ膨張することが予想された。これに対して、面内対称性がより高い Si(001) 面や Si(111) 面の上の SiO₂ は正確に表面法線方向に膨張する。この体積膨張の機構の違いによって、Si(113) 上の SiO₂ は、Si(001) 上の SiO₂ と同程度の結合欠陥を有す一方、Si(001) 上の SiO₂ よりも歪みが小さいことが予想された。計算の結果は、Si(113) 上の熱酸化膜は絶縁膜としての電氣的特性において Si(001) 上の熱酸化膜と同等かそれよりも

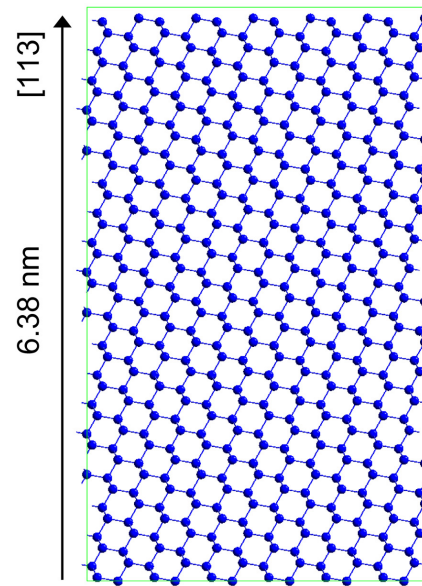
6 章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

高位であるという Müssig と Dąbrowski らの報告を支持している。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング



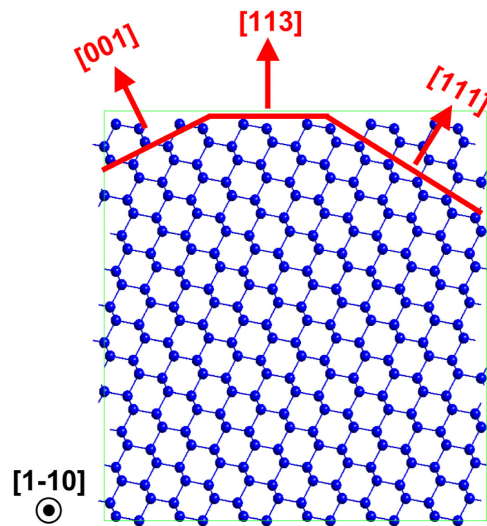
(a) Top view



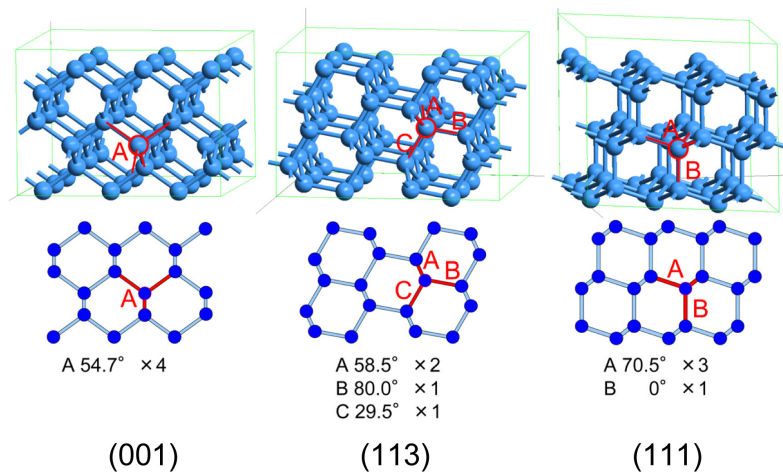
(b) Side view

図 6.1: (113) を上面にもつ結晶 Si (4680 原子)

6 章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング



(a) Rotational relationship of (001), (113) and (111) planes



(b) Angles between Si-Si bonds and surface normal direction

図 6.2: (113) 基板の構造と (001)、(111) 基板との関係

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

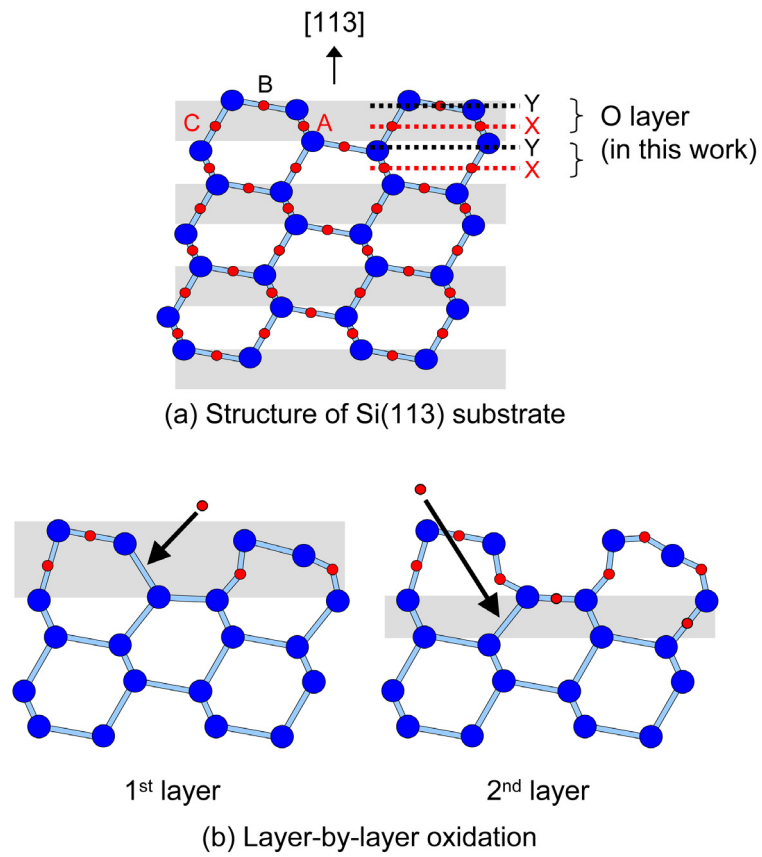


図 6.3: Si(113) 基板中の酸素層と酸化の進行様式

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

表 6.1: $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデルの各種構造特性値の比較

T_{MD} (K)	$N_{\text{O}}^{\text{tot}}$	R_b	R_d	t_{ox} (Å)	ρ_{ox} (g/cm ³)	O-Si-O angle (deg.)		Si-O-Si angle (deg.)		c	$\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ (Å)
						avg.	σ	avg.	σ		
0 (no MD)	7346	0.216	0.052	98.0	2.61	109.26	11.05	142.12	11.34	1.84	1.452
1073	7444	0.283	0.043	103.7	2.48	109.34	9.43	142.65	11.03	1.98	1.758
2000	7478	0.363	0.041	106.8	2.41	109.40	8.38	143.00	10.70	2.02	2.065

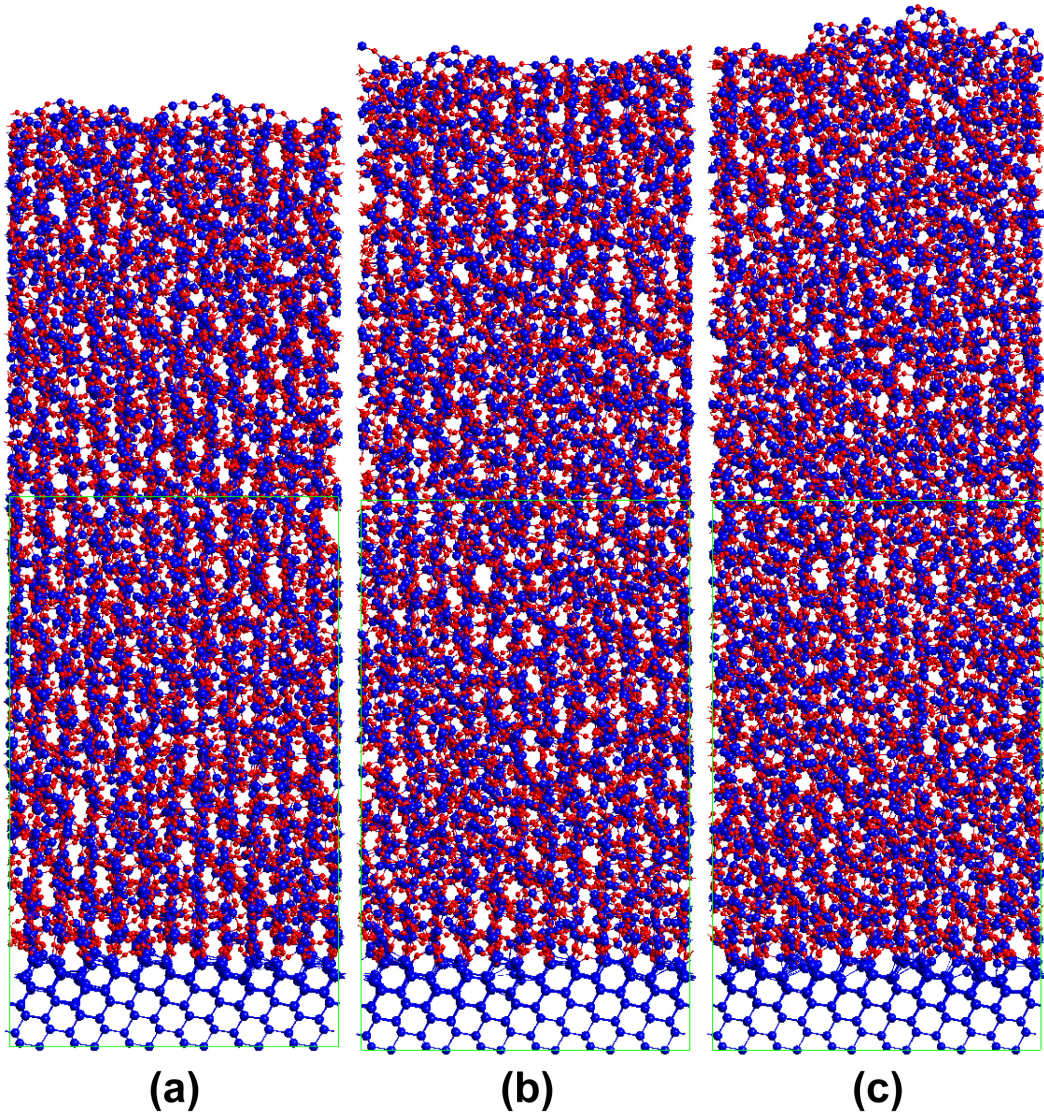


図 6.4: $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデル; (a)0 K(no MD)、(b)1073 K、(c)2000 K

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

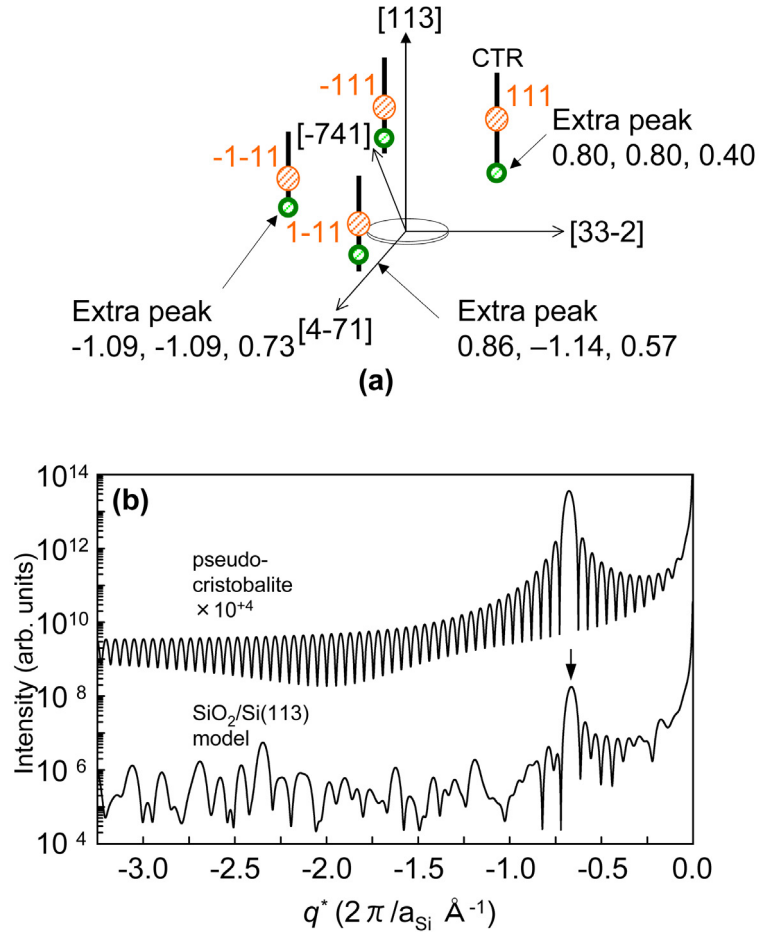


図 6.5: 1073 K で作成された $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデル (図 6.4b) からの X 線回折強度分布;(a) 逆空間の模式図。(b)111 から伸びる CTR に沿った強度分布。10 nm pseudo-cristobalite/ $\text{Si}(113)$ 構造モデルからの強度分布も併せて示されている。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

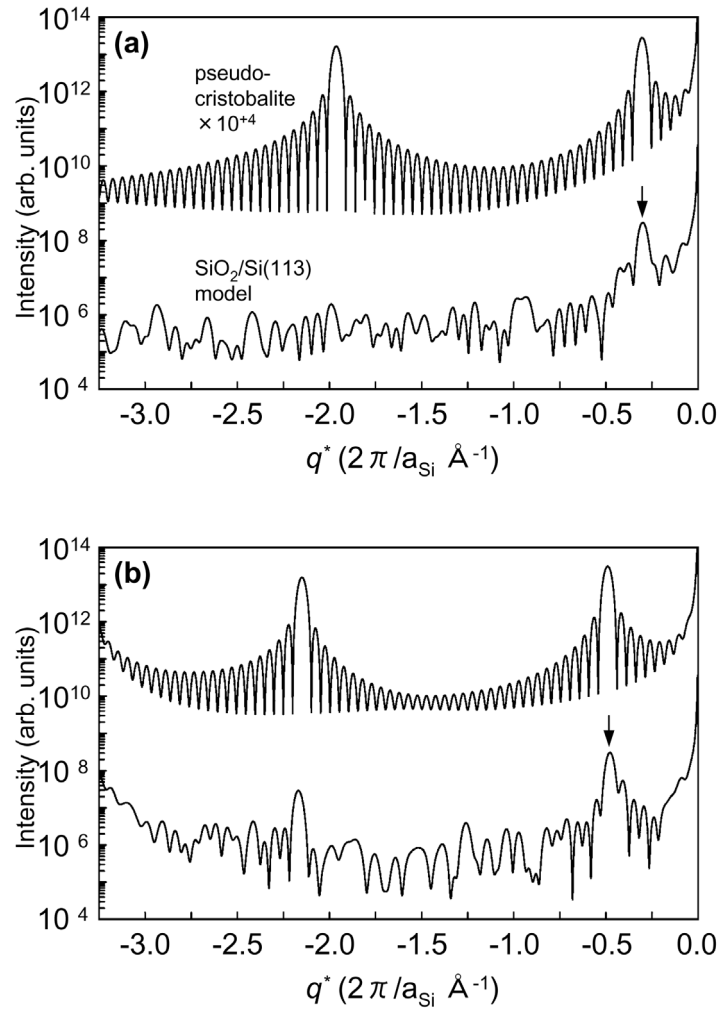


図 6.6: 1073 K で作成された $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデル (図 6.4b) からの X 線回折強度分布;(a) $\bar{1}\bar{1}1$ から伸びる CTR に沿った強度分布。(b) $1\bar{1}1$ から伸びる CTR に沿った強度分布。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

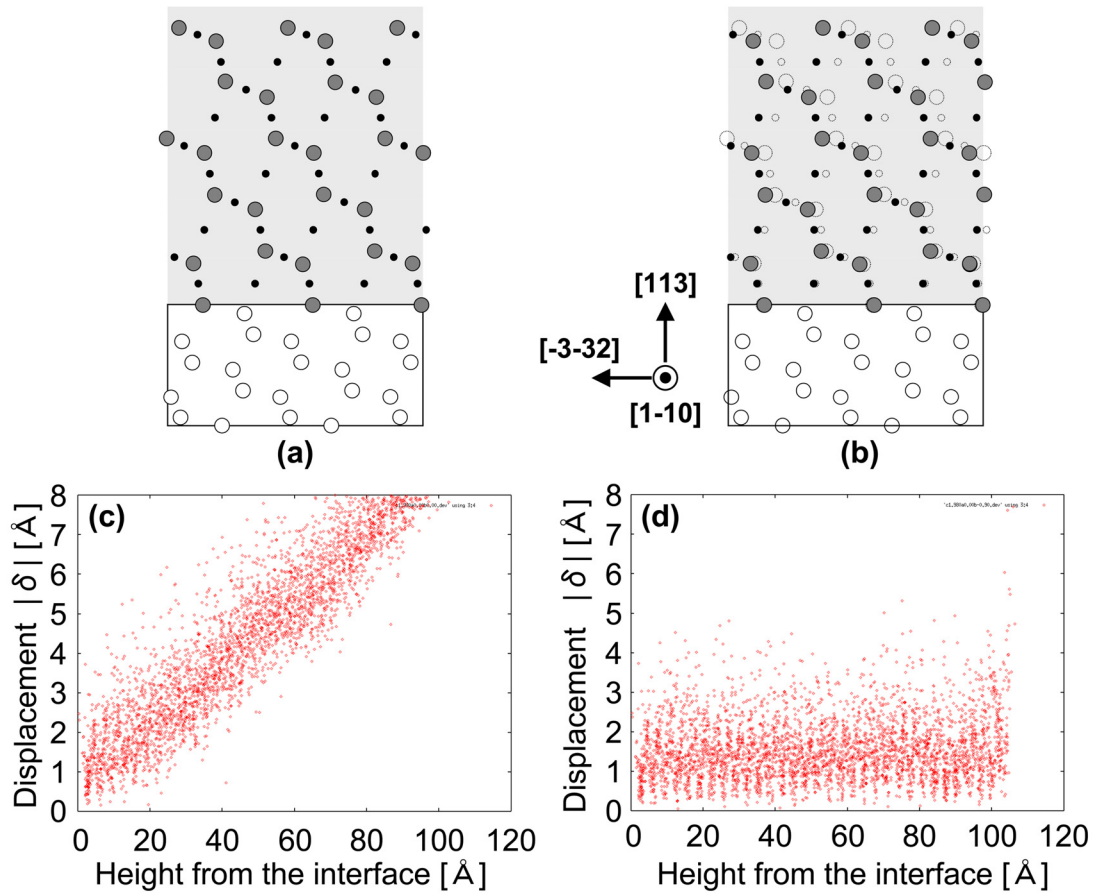


図 6.7: $\text{Si}(113)$ 基板上の SiO_2 構造モデルの平均構造に関する説明図。(a)pseudo-cristobalite/ $\text{Si}(113)$ 構造の模式図。大小の円は、Si と O 原子をそれぞれ表す。(b)(a) の pseudo-cristobalite 構造を、 $[3\bar{3}2]$ 方向へせん断変形した構造の模式図。(c)(a) の構造を基準点とした場合の 1073K で作成された (113) 面上の SiO_2 モデル中の各原子の変位の散布図。横軸は、界面からの高さ。(d)(b) の構造を基準点とした場合の 1073K で作成された (113) 面上の SiO_2 モデル中の各原子の変位の散布図。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

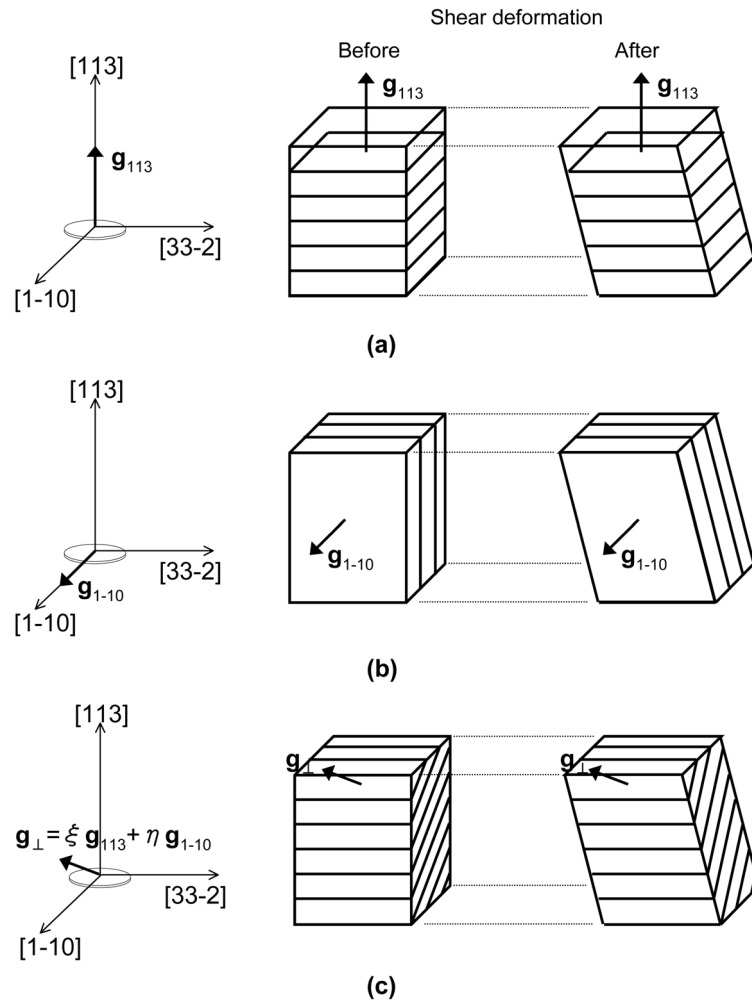


図 6.8: $[\bar{3}32]$ 方向へのせん断変形前後における $[33\bar{2}]$ 方向と平行な平行平面の変化

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

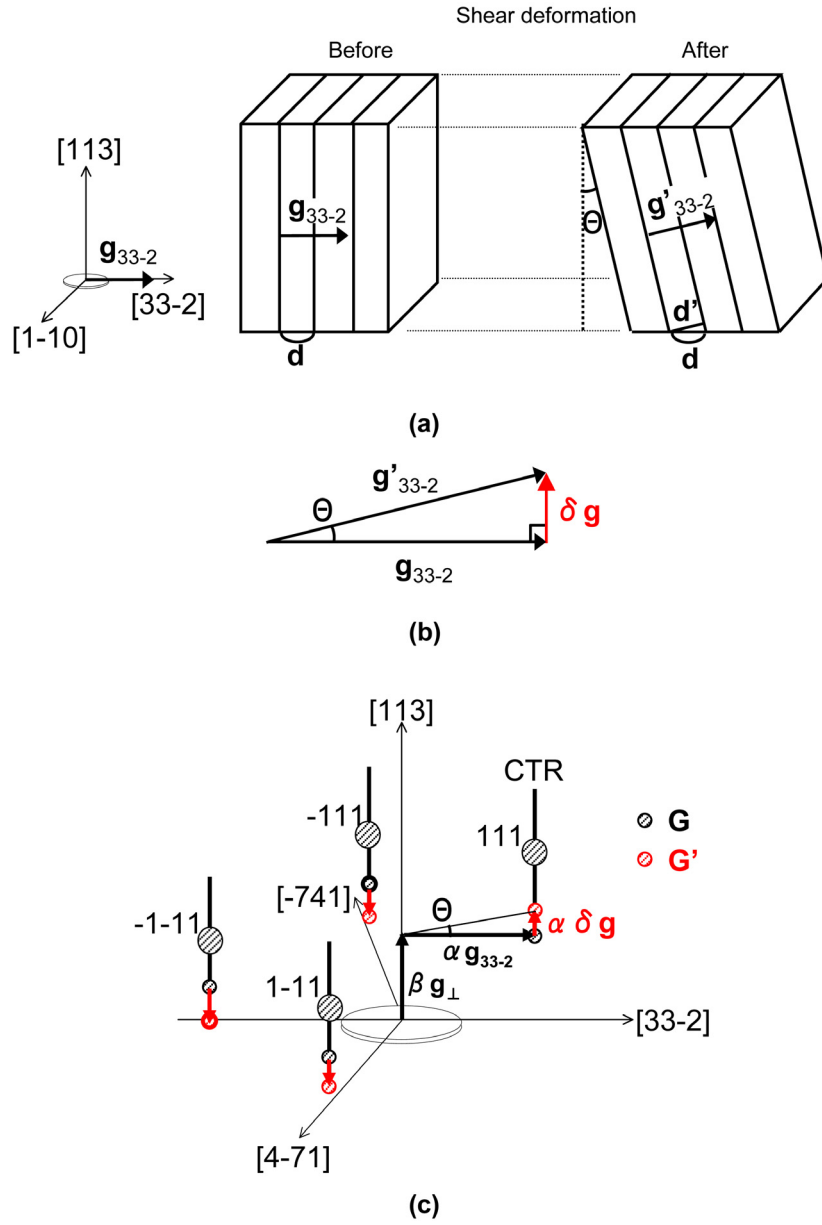


図 6.9: $[33-2]$ 方向へのせん断変形前後における $[33-2]$ 方向に垂直な平行平面の変化

6章 大規模な SiO₂/Si(113) 界面構造のモデリング

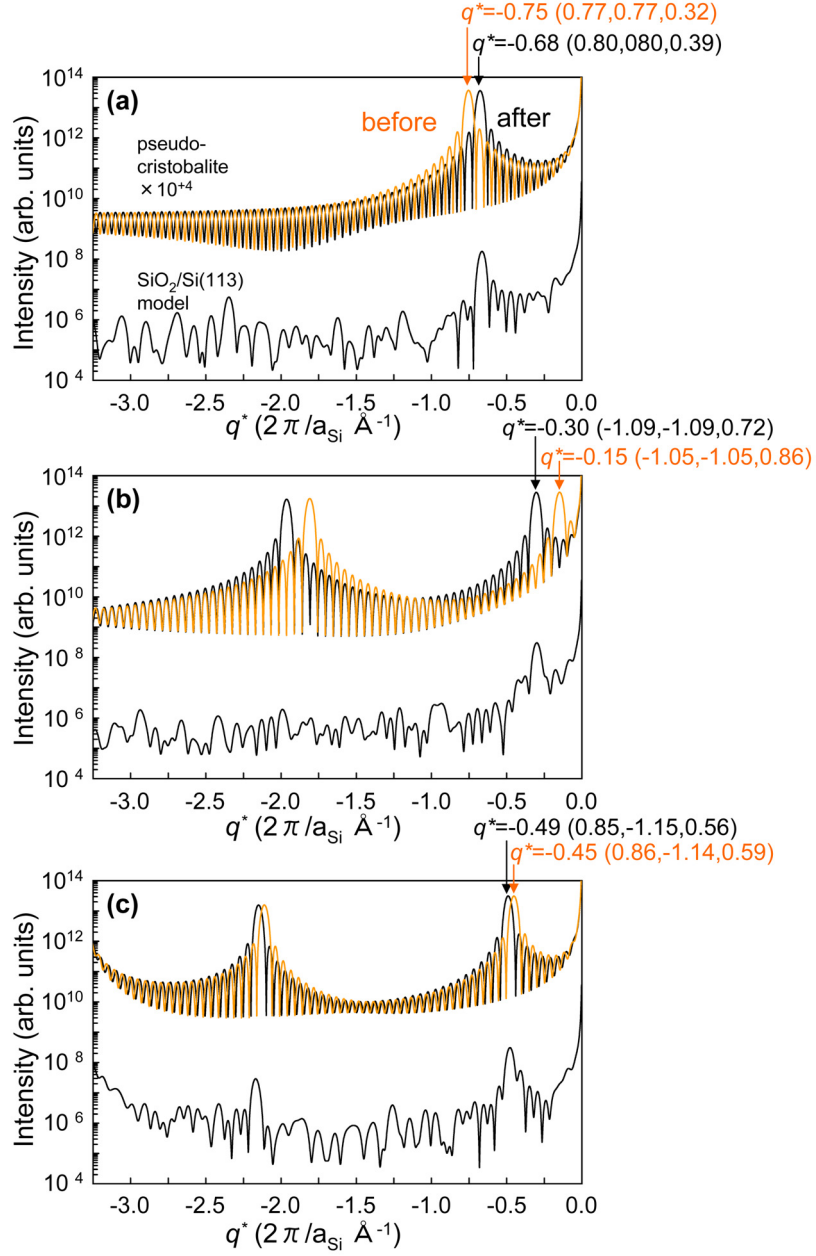


図 6.10: $[332]$ 方向へせん断変形させる前と後の pseudo-cristobalite からの X 線回折強度分布 (図 6.7a と b の構造) (a)111 から伸びる CTR 上。(b) $\bar{1}\bar{1}1$ から伸びる CTR 上。(c) $1\bar{1}1$ から伸びる CTR 上。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

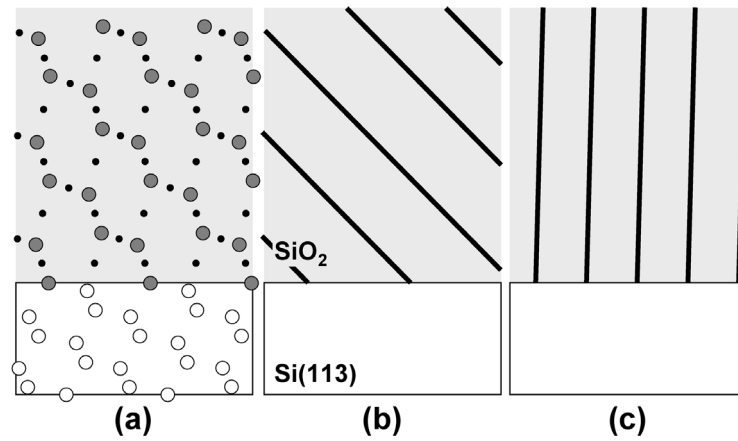


図 6.11: (a)pseudo-cristobalite/Si(113) 構造の模式図 ($c=2$ 、 $d_{3\bar{3}2}/d_{113}=0.09$)。大小の円は、Si と O 原子をそれぞれ表す。(b)(0.80,0.80,0.39) 平行平面。元の結晶 Si の (111) 面に由来する。(c)(-1.09,-1.09,0.72) 平行平面。元の結晶 Si の ($\bar{1}\bar{1}1$) 面に由来する。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

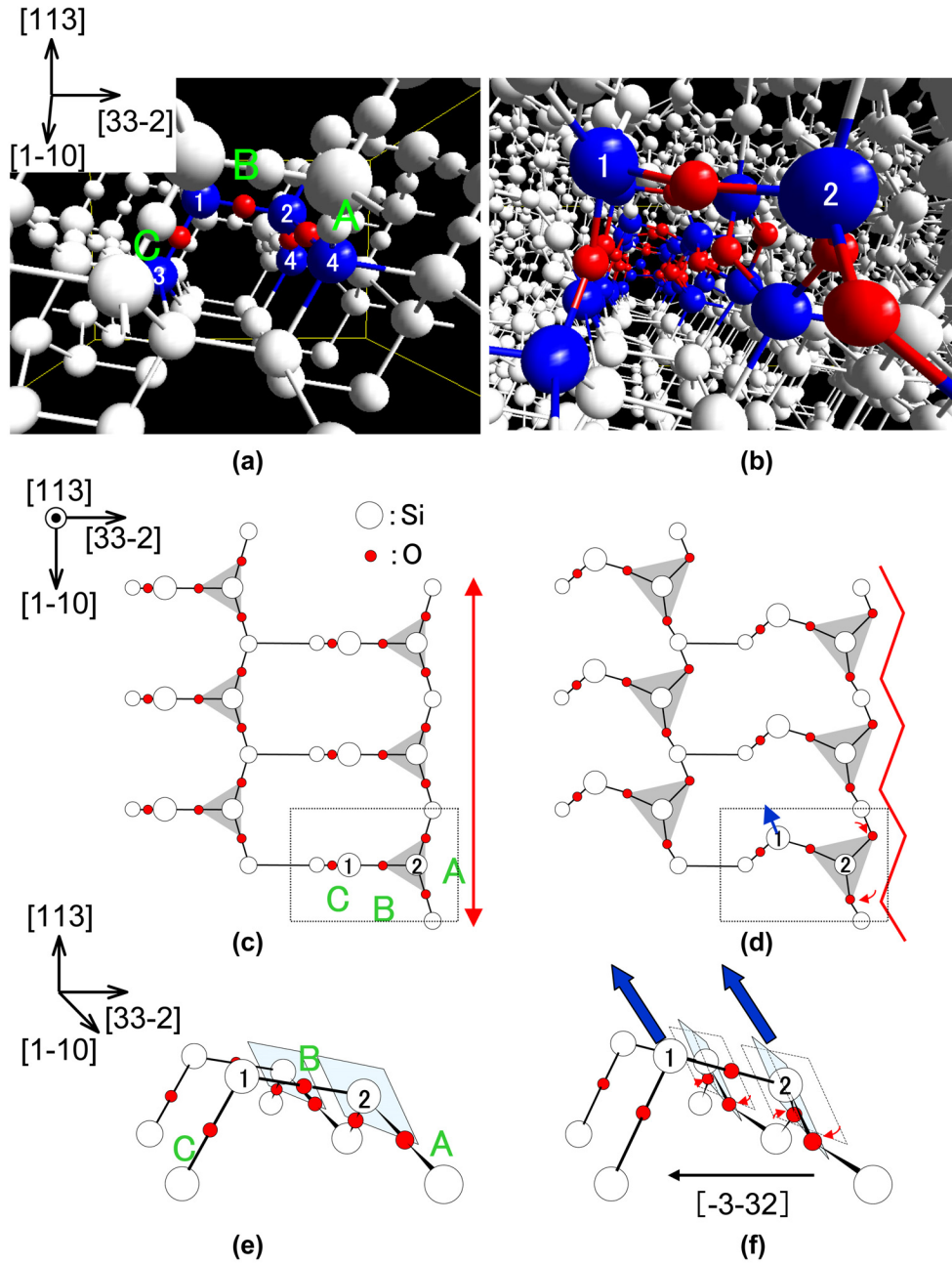


図 6.12: $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面で形成された SiO_2 の構造変化。左段: 結晶 Si の Si-Si 結合を O 原子で満たした SiO_2 と Si(113) 面の界面構造とその模式図。右段: 得られた $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造とその模式図

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

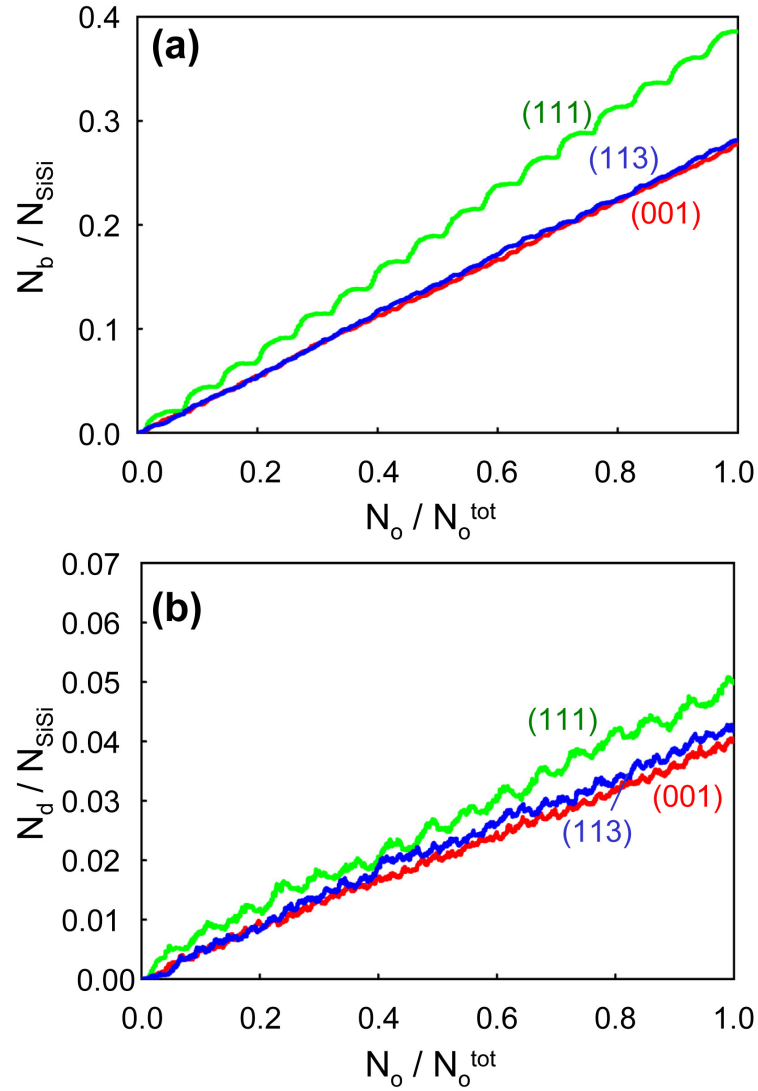


図 6.13: 酸化の進行に伴う結合ネットワークの変化。1073 K における Si(113)、(111)、(001) 基板の酸化シミュレーションに対して。;(a) 初期の結晶 Si 中で結合していた Si-Si ペアの内の接続関係が維持されていないものの数 (N_b) と、(b) 未結合手の数 (N_d) の変化を、挿入した O 原子の数 (N_o) の関数として示す。

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

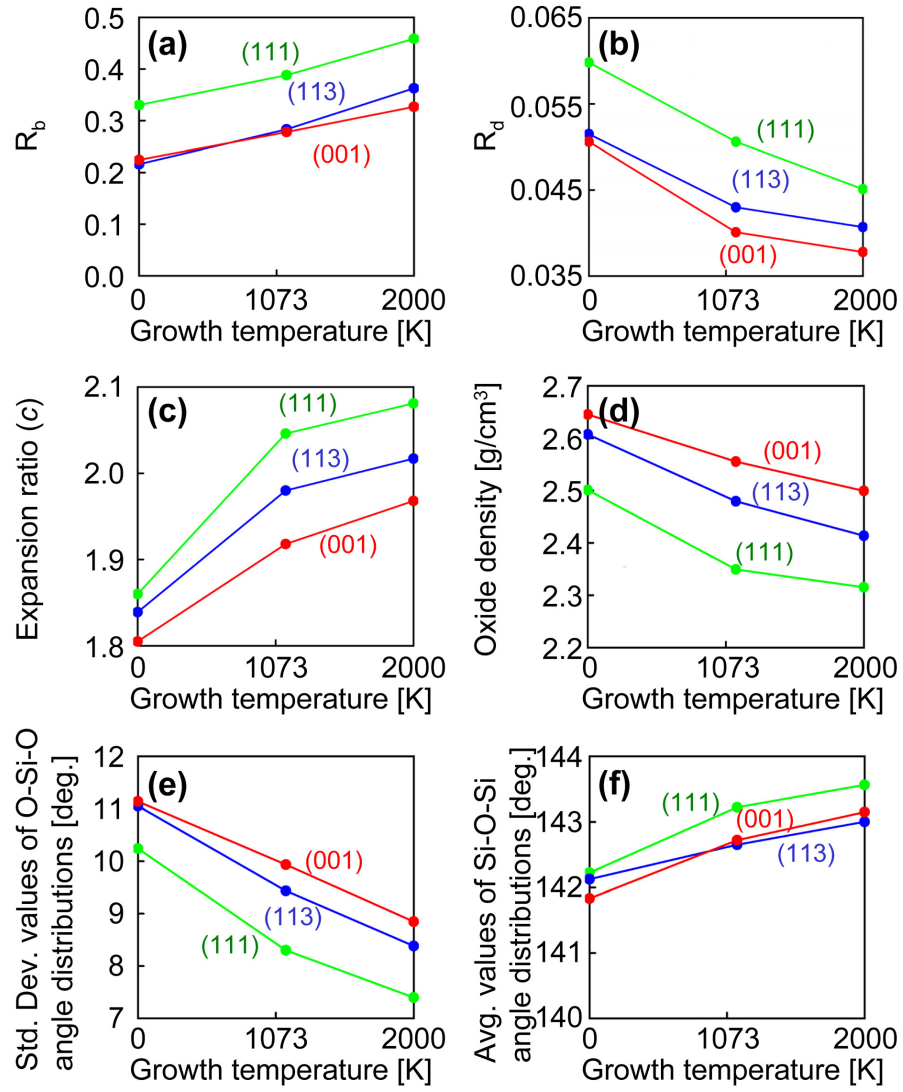


図 6.14: Si(113)、(111)、(001) 基板の SiO_2 構造モデルの各種特性値の比較

6章 大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造のモデリング

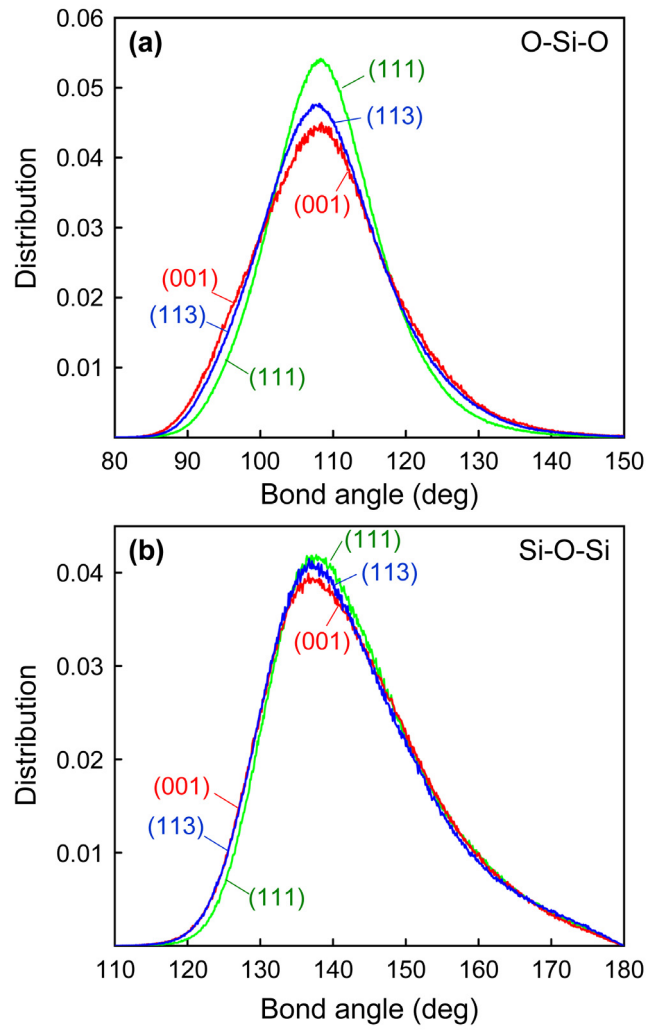


図 6.15: (a) 1073 K で作成された Si(113)、(111)、(001) 基板上の SiO_2 構造モデル中の O-Si-O の結合角の分布 (b) 同じ構造モデル中の Si-O-Si の結合角の分布

参考文献

- [1] J. Dąbrowski, H.-J. Müssig, and G. Wolff, Phys. Rev. Lett. **73**, 1660 (1994).
- [2] H.-J. Müssig, J. Dąbrowski, and S. Hinrich, Microelectronics Reliability **40**, 577 (2000).
- [3] H.-J. Müssig, J. Dąbrowski, and S. Hinrich, Solid-State Electronics **45**, 1219 (2001).
- [4] H.-J. Müssig, J. Dąbrowski, K.-E. Ehwald, P. Gaworzewski, A. Huber, and U. Lambert, Microelectronic Engineering **56**, 195 (2001).
- [5] T. Shimura, Osaka Univ., and M. Umeno, Fukui Univ. of Tech., private communication.
- [6] R. Degraeve, G. Groeseneken, R. Bellens, and M. Depas, H. E. Maes, in *IEDM Tech. Dig.*, 863 (1995).
- [7] T. Tanamoto, and A. Toriumi, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1439 (1997).
- [8] Y. Harada, K. Eriguchi, M. Niwa, T. Watanabe, and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4687 (2000).
- [9] D. Wristers, H. H. Wang, L. K. Han, C. Lin, T. S. Chen, D. L. Kwong, and J. Fulford, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface-3*, edited by H. Z. Massoud *et al.* (Electrochemical Soc., Pennington, 1996) Vol. 1996-1, p. 733.
- [10] S. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L639 (1991).
- [11] 谷口研二, 応用物理 **69**, 427 (2000).

7章

結論

本論文では、結晶 Si 表面上に成長した熱成長 SiO_2 膜の構造を原子レベルで明らかにすることを目的に、大規模なシリコン酸化シミュレーションを行った結果について論じた。特に、酸化膜中に存在する秩序性の実体とその形成メカニズムを解明することは、本論文の中心的な内容である。本研究で作成された大規模な SiO_2/Si 界面構造モデルは、熱酸化膜の秩序性を示す最近の高輝度 X 線回折実験の結果と、熱酸化膜の非晶質性を示す現在までの広範囲な実験結果を統一的に再現する。この SiO_2/Si 界面構造モデルを解析することで、熱成長 SiO_2 膜は完全には非晶質ではなく、元の結晶 Si の {111} 原子面に由来する残余秩序を保持していることを明らかにした。この残余秩序は、熱成長 SiO_2 膜が堆積 SiO_2 膜と異なることの根本的な理由である。また、この残余秩序は、熱成長 SiO_2 膜が熱履歴依存性、基板面方位依存性を示すことの根本的な理由でもある。熱成長 SiO_2/Si 界面は、工学上最も重要な固体固体界面であり、膨大な研究がなされてきた系である。本研究の結論は、これまで非晶質と考えられてきた熱成長 SiO_2 膜の描像を変える革新的な知見である。本章では、本研究の結果と得られた知見をまとめる。

過去の理論的な研究の手法と本研究の手法の違いは、結晶 Si の酸化過程をシミュレートし、結晶 Si から成長したという履歴を持つ SiO_2 構造モデルを得る点にある。1999 年に発表された Si, O 混在系用原子間ポテンシャル関数と最近の計算機的能力を活かして、結晶 Si に O 原子を 1 つずつ導入する過程を経て、最終的に 12000 原子程度からなる過去最大規模の SiO_2/Si 界面構造モデルを作成した。

得られた $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造モデルから計算された X 線回折強度分布において、111 Bragg 点から [001] 方向へ伸びる CTR 上の低角度側に、ラウエ関数的な振動強度プロファイルをもつ回折ピークが存在する。その回折ピークの位置と強度プロファイルは、最近の X 線回折実験の結果と良い一致を示す。同時にその SiO_2 構造モデルは、二体相関関数、結合角分布、リング統計による構造評価では、非晶質 SiO_2 の CNT モデルと非常に似た構造特性を示し、過去に確立された実験結果とも矛盾しない。得られた SiO_2 構造モデルを解析した結果、そのモデルは元の結晶 Si の構造を反映した残余秩序

を保持しているが、その程度 (結晶性) は極めて悪く、元の結晶 Si の $\{111\}$ 原子面に由来する面周期性のみが残っている程度と結論された。この $\{111\}$ 原子面由来の残余秩序が、実験で観測された X 線回折ピークの起源である。また、 $\{111\}$ 以外の高指数の結晶面に由来する面周期性は、平均の格子位置からの大きな原子変位に埋没し消失していることを、高次の Bragg 点から伸びる CTR 上の回折強度分布を網羅的に調べることで示した。判明した残余秩序は、極めて結晶性が悪いにもかかわらず、大面積に渡り基板 Si とエピタキシャルな位相関係を保持している。これは、極めて特異な秩序性と言える。この結晶性の悪さにより、 SiO_2 の部分的な構造は非晶質状である。しかし、残存する $\{111\}$ 原子面由来の秩序性は、位相が揃っているため、 SiO_2 の体積に応じて強度が大きくなる、鋭いスポット状の回折ピークを発生させるとの説明が与えられた。

成膜温度と成膜後の熱処理によって熱成長 SiO_2 膜の構造が如何に変化するかを、大規模な構造モデリングと X 線回折実験の両方で調べた。熱成長 SiO_2 膜からの回折ピークの強度の減少は平均の格子位置からの原子変位の増大を意味し、回折ピークの位置の CTR に沿った移動は SiO_2 の表面法線方向の体積膨張を意味することを踏まえて、熱酸化膜からの回折ピークの位置と強度は、熱酸化膜の構造を非破壊且つ定量的に評価する新しい指標になり得ることを指摘した。熱成長 SiO_2 膜の成膜温度が上昇するほど、回折ピークの強度は小さくなる。熱処理はその回折ピークの強度を単調に減少させ、また、その位置を CTR に沿って低角度側へ移動させる。この計算結果は、対応する X 線回折実験によって確認された。この結果に基づき、(1) より高い温度で成長した SiO_2 はより少ない程度の残余秩序を持つこと、(2) 熱処理によって残余秩序は単調に減少し、最終的には完全に非晶質化すること、(3) 熱処理によって酸化膜は表面法線方向に膨張することを、結論した。元の結晶 Si の残余秩序を保持する程度が大きいほど、熱成長 SiO_2 膜の歪みは大きい。熱処理によって、 SiO_2 の構造は膨張するとともに、塑性的に変形し歪みを緩和する。この際、非晶質化が同時に進行し、残余秩序の程度は減少する。従来、単に非晶質 SiO_2 の密度緩和として考えられてきた熱成長 SiO_2 膜の構造緩和過程は、元の結晶 Si の残余秩序の消失過程として捉えるべきである、との主張がなされた。

大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造モデルを作成し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面構造モデルと比較した。この比較を通して、熱酸化膜の基板面方位依存性を議論した。得られた $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面構造モデルから計算された X 線回折強度分布において、111 点と $11\bar{1}$ 点から $[111]$ 方向へ伸びる CTR 上に、それぞれ、ラウエ関数型のプロファイルを持つ回折ピークが存在した。その位置と強度プロファイルは、実験結果と本質的に一致した。これらの回折ピークは、 SiO_2 中に元の結晶 Si の (111) 面と ($11\bar{1}$) 面に由来する残余秩序が存在していることを示している。 $\text{Si}(001)$ 上と $\text{Si}(111)$ 上の SiO_2 は、界面において即座に非晶質化されるのではなく、共通して元の結晶 Si の $\{111\}$ 面由来の残余秩序を保持することが

結論された。但し、基板面方位が異なれば表面と $\{111\}$ 面が成す角が異なるため、酸化膜中の残余秩序の方向と周期は、基板面方位に依存して全く異なる。界面の結晶 Si の構造の違いにより、酸化の際界面で発生する圧縮応力の程度は面方位によって異なる。界面の圧縮応力は元々 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ に対して大きい、 $\text{Si}(111)$ 上の SiO_2 に対してはより高い程度の塑性変形と体積膨張が起こるため、 $\text{Si}(111)$ 上のバルク SiO_2 の内部圧縮応力と密度は、 $\text{Si}(001)$ 上のものよりも小さくなる。但し、塑性変形の過程で取り残される未結合手の数は、 $\text{Si}(111)$ 上の SiO_2 の方が多い。これらの点は、実験事実と一致する。本シミュレーション技術は、歪みによって引き起こされる SiO_2 の塑性変形と体積膨張の程度を、正しく評価出来ることが実証された。

大規模な $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデルを作成し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造の X 線回折特性やその他の構造特性を理論的に予測した。得られた $\text{SiO}_2/\text{Si}(113)$ 界面構造モデルから計算された X 線回折強度分布において、111 点、 $\bar{1}\bar{1}1$ 点、 $1\bar{1}1$ 点から $[113]$ 方向へ伸びる非等価な 3 つの CTR の上に、それぞれ、ラウエ関数型の回折ピークが存在することが予想された。その結果は、一部実験で確認された。これらの回折ピークは、 SiO_2 中に元の結晶 Si の (111) 面、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面、 $(1\bar{1}1)$ 面に由来する残余秩序が存在していることを示している。得られた SiO_2 構造モデルを詳細に分析することによって、 $\text{Si}(113)$ 上の SiO_2 は、表面法線方向の $[113]$ 方向からやや $[\bar{3}32]$ 方向へ傾いた方向へ膨張することが予想された。これは、面内対称性がより高い $\text{Si}(001)$ 面や $\text{Si}(111)$ 面の上の SiO_2 が表面法線方向に膨張するのとは異なる、際立った特徴である。この体積膨張の機構の違いによって、 $\text{Si}(113)$ 上の SiO_2 は、 $\text{Si}(001)$ 上の SiO_2 と同程度の結合欠陥を有す一方、 $\text{Si}(001)$ 上の SiO_2 よりも歪が小さいことが予想された。計算の結果は、 $\text{Si}(113)$ 上の熱酸化膜は絶縁膜としての電気的特性において $\text{Si}(001)$ 上の熱酸化膜と同等かそれよりも高位であるという最近の報告を支持している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、熱心に御指導くださいました大泊巖教授に心から感謝いたします。大泊巖教授は、研究上の指針と示唆に富んだ御助言とを与えて下さいました。また、本論文をまとめるにあたって、有益な御教示と御助言を頂きました川原田洋教授、庄子習一教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、福井工業大学梅野正隆教授と大阪大学志村考巧講師との共同研究として遂行されました。熱酸化膜からの X 線回折ピークの報告者である梅野正隆教授と志村考巧講師には、本論文の第 4 章の X 線回折実験を実施して頂くとともに、本研究に関して常に価値ある議論をして頂きました。ここに心から感謝の意を表します。

本研究で使用した Si₂O₃ 混在系用原子間ポテンシャル関数の開発者である渡邊孝信講師には、計算理論と研究方針について全般的に御指導を頂きました。ここに心から感謝の意を表します。

結晶 Si の熱酸化の過程に関して御教示を頂くとともに、本研究に関して有益な御助言を頂きました千葉大学星野忠次助教授に深く感謝いたします。本研究の結果について、有益な議論と御助言を頂きました東北大学高桑雄二助教授、NTT 物性科学基礎研究所影島博之博士、筑波大学白石賢二助教授に深く感謝いたします。

Si プロセスに関して広く御教示を頂きました島本直伸講師、谷井孝至講師、品田賢宏博士に厚く御礼申し上げます。本研究の結果の分析にあたり、ご協力を受けました山崎大輔氏に感謝いたします。また、研究生活をともにした内ヶ崎誠氏を始めとした大泊研究室の方々に感謝いたします。